ORSAY
SÉRIE A,
N· D'ORDRE :
18

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Gérard LORTHIOIR

PREMIÈRE THÈSE

Étude des phases intermédiaires qui se forment lors de la décomposition thermique de CrO_3

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Règles d'apparition de la supraconductibilité

Soutenues le 22 février 1965 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON — Président
A. MICHEL, R. COLLONGUES — Examinateurs

ORSAY
SÉRIE A, N·
N· D'ORDRE :
18

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Gérard LORTHIOIR

PREMIÈRE THÈSE

Étude des phases intermédiaires qui se forment lors de la décomposition thermique de CrO_3

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Règles d'apparition de la supraconductibilité

Soutenues le 22 février 1965 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON — Président

A. MICHEL, R. COLLONGUES — Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen.....M. ZAMANSKY

MM.	G. JULIA	T Analyse supérieure & algèbre supérieure
	PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie organique
	WYART	T Minérolo & Cristal.
	TEISSIER	T Zoologie
	MANGENOT	T Biol. Végét. (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique (ENS)
	CARTAN	T Mathématiques (ENS)
	LAFFITTE	T Chimie générale
	FAVARD	T Géométrie supérieure
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biol. animale (SPCN)
	CHRETIEN	T Chimie minérale
	DRACH	T Zoologie
	KASTLER	T Physique ENS
	EPHRUSSI	T Génétique
	RIVIERE	T Géol. SPCN & Sédimentologie (Orsay)
	GAUTHERET	T Biologie Vég. (PCB)
	R. LUCAS	T Recherches Physiques
	A. THOMAS	T Biologie cellulaire
	ARNULF	T Optique appliquée
	MORAND	T Physique Enseignement
	SOLEILLET	T Physique (PCB)
	FORTIER	T Mécanique Exp. des Fluides
	PETIT	T Biologie maritime
	QUENEY	T Météor. & dynamique atmosphérique
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie Vég. (SPCN)
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie Physique
	THELLIER	T Physique du globe
	L'HERITIER	T Biol. générale (Orsay)
	GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)
	PONCIN	T Mécanique générale
	DUBREIL	T Arithm. & Théorie des Nombres
	QUELET	T Chimie organique
	CAGNARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromolécul.
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Miscroscopie et diffraction électro.
	WIEMANN	T Chimie organ. & struc.
	JACQUINOT	T Spectroscopie & Phys. céleste (Orsay)
	VASSY	T Physique de l'Atmosph.
	DESTOUCHES	T Théories Physiques
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minérolo & Cristallo.
	J.P. MATHIEU	T Physique Optique
	COUTEAUX	T Cytologie
	MAY	T Zoologie (Orsay)
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie
	FELDMANN	T Biologie végét. marine
	GUINIER	T Physique des Solides (Orsay)
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des Probabilité et Phys. mathémat.
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral
	CHOUARD	T Physiolo végétale
	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)
	BRELOT	T Calcul diff. & Intégr.
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie minérale
	BUVAT	T Botanique (ENS)
	DUGUE	T Statistiques Mathém.
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiol. Vég. Appliq.
	MARECHAL	T Optique théor. & Appli.
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiol. de la Nutrit.
	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLERS	T Anatomie & Hist. Compar.
	EHRESMANN	T Topologie Algébrique
	FRANCON	T Physique (SPCN)
	GLANGEAUD	T Géographie Phys. & Géol.
	GODEMENT	T Mathématiques (MGP)
	PISOT	T Tech. Math. de la Phys.
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique (MGP)
	RIZET	T Génétique (Orsay)
	ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
	DIXMIER	T Mathématiques (MPC)
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrotechnique générale
	BRUSSET	T Chimie systématique
	M. IEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T Chimie biologique
Mme	HURFL-PY	T Biologie végét. (PCB)
	PIAUX	T Chimie (MPC)
	BRUN	T Mécanique théorique des fluides
	LEDERER	T Chimie biolog. (Orsay)
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)
Mme	LELONG	T Mathématiques II (ENS)
	BELLAIR	T Géologie (SPCN)
	COTTE	T Physique électricité
	J.E. DUBOIS	T Chimie organique
	LAMOTTE	T Zoologie (ENS)
	A. MICHEL	T Chimie minérale (Orsay)
	OLMER	T Energétique générale
	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie Physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie Vég. (Orsay)
	CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)
	CURIEN	T Minéralo & cristallo.
	MOYSE	T Physiol. Végét. (Orsay)
	NOIROT	T Evolution des Etres Org.
	PANNETIER	T Chimie générale
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique Nucl. & Radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T Biol. Physico-chim (Orsay)
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie PCB
	DODE	T Chimie (Orsay)
	FREYMANN	T Recherches Physiques
MM	GUINOCHET	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
	DENY	T Mathématique Géné (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides
	G. LUCAS	T Géologie
	ALLARD	T Chimie Physique
	BERTHELOT	T Phys. des particules Fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T Météor. et Physique de l'Atmosphère
Mme	ALBE-FESSARD	T Psycho-physiol.
	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
	M. JULIA	T Etudes des Molécules complexes
	LENDER	T Biol. Animale SPCN- (Orsay)
	MAGAT	T Physico-Chimie des radioéléments
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
	MONOD	T Chimie du métabolisme
	BENOIT	T Physiol. animale (Orsay)
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	LEMEE	T Ecologie Vég. (Orsay)
	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	M. CHATELET	T Chimie PCB
	JEAN	T Physique Nucl. (Orsay)
	MATTLER	T physique SPCN
	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
	BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermo & Méca. Physique
	ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe
	FRANC	T Biologie animale PCB
	SCHNELL	Botanique tropicale
	STOLKOWSKI	T Physiologie végétale
	ACHER	T Chimie Biologique
	BAUDOIN	Biologie animale PCB
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	T Géophysique-ionosphère
	BOURREAU	T Botanique
	D. CURIE	Physique MGP
	DURAND-DELGA	T Géologie
	FREON	T Chimie organique (Orsay)
	HELLER	T Physiol. végétale
	TORTRAT	T Calcul des Probabilités
	CAILLEUX	T Géologie (SPCN)
	MAGNAN	T Physique SPCN
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire.
Mlle	FOURCROY	Biologie végét. SPCN
Mme	CHOQUET-BRUHAT	T Mécan. Analytique et Méca. céleste.
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. & Expérim.
	LACOMBE	T Métallurgie des métaux Nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T Mécanique générale
	LESIEUR	T Mathématiques I (Orsay)
	MAZET	T Méca. générale (Orsay) Géographie phys. et Géol. Dynamique
	CAIRE	Géographie phys. et Géol. Dynamique
	COMOLET	T Mécanique des Fluides
	CORABOEUF	T Physiol. animale (Orsay)
	DELLOUE	Physique de l'exosphère
	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
	HOUILLON	Biologie animale PCB
	J. JULLIEN	Chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T Technique Math. de la Physique (Orsay)
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T Phys. ENS (Orsay)
	CHEVALGEON	T Botanique (Orsay)
	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	THIRY	T Mécanique céleste
	ABELES	Physique SPCN
	AMAT	T Physique PCB
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BOUGIS	Biologie marine (Villefranche/Mer)
	BRUHAT	T Mathématiques MPC
	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T Mathématique Propé.
	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
	GENEVES	Biologie végétale PCB
	GUILBERT	Physique (CUS Orléans)
	HUPE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie PCB
	MEYER	Physique propédeutique
	NICOLAS	Géologie appliquée
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	Pétrographie
	ROSEAU	T Méca. théor. des fluides
	ROUBINE	T Electronique
	SILBER	T Chimie PCB
	UEBERSFELD	T Electronique
	YVON	T Théories Physiques
	HERVE	T Mathématiques
	NERON	T Mathémat. MPC (Orsay)
Mme	PECKER-WIMEL	T Astrophysique
	BALKANSKY	Physique MPC
	LE CORRE	T Electricité
	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	Phys. Théor. des Hautes Energies (Orsay)
	LEHMANN	T Phys. Exp. des Hautes Energies (Orsay)
	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	Biologie animale PCB
	BARRAUD	Physiologie cellulaire
	LIORET	Physiologie végét. Orsay
	DARS	Géologie struc. & Géol. appliquée
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
	ARNOUS	T Physique théorique
	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T Mathématique propé. Orsay
	GAUDEMAR	Chimie Propéd.
	PEREZ Y JORBA	Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T Chimie (Agrég. Orsay)
	BROUSSE	T Mécanique théorique

Secrétaire Général R. POULLAIN

A Mon Maître

Monsieur André MICHEL
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Respectueuse et Profonde Gratitude

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546824_0068

A Mes Parents

Témoignage de Reconnaissance

A Ma Femme

et A Mes Enfants

Témoignage d'Affection

Nous prions notre Maître, Monsieur André MICHEL, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à nos recherches et l'intérêt constant qu'il nous a témoigné en nous prodiguant conseils et encouragements.

Nous prions Monsieur le Professeur CHAUDRON, Membre de l'Institut, de bien vouloir trouver ici l'expression de notre déférente gratitude pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant notre Jury de Thèse.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos remerciements à Monsieur le Professeur COLLONGUES pour l'intérêt qu'il a bien voulu nous marquer en acceptant de faire partie de notre Jury de Thèse.

Nous adressons nos sincères remerciements à Madame TALEGHANI et Madame MAURIN pour l'aide qu'elles nous ont apportée.

Enfin mes remerciements à tous mes collègues de laboratoire pour leur amicale collaboration.

INTRODUCTION

Malgré de nombreuses recherches, la chimie de certains états d'oxydation des métaux de transition n'est pas encore parfaitement connue, même si l'on ne considère que les métaux de la première série qui s'étend du titane au nickel. Parmi ces métaux, le chrome, d'après sa structure électronique $3\,d^4,\ 4\,s^2$ (1) doit pouvoir présenter les états + 6 + 5 + 4 + 3 + 2 et même + 1 et 0. Notre attention a été attirée par le fait que les oxydes correspondant aux états allant de + 2 à + 6 étaient tous connus, sauf l'oxyde de Cr^V.

Nous avons voulu rechercher si cet oxyde n'apparaissait pas lors de la décomposition thermique de CrO_3. Au cours de cette évolution, en effet, apparaissent des oxydes intermédiaires avant que ne soient atteints les états + 4 et + 3.

La mise en oeuvre des méthodes thermiques, des déterminations magnétiques, des examens structuraux ont permis d'identifier ces états intermédiaires et de montrer que l'état d'oxydation + 5 n'apparaissait pas au cours de l'évolution thermique de CrO_3.

Nous avons tenu enfin à savoir si la présence de certains oxydes n'était pas susceptible de modifier le rythme de décomposition de CrO_3 soit par action de substitution soit par action catalytique.

Ce travail, nous l'avons exposé en trois chapitres :

I - Chapitre : Données Bibliographiques et Techniques expérimentales.

II - Chapitre : Etude de la décomposition thermique de CrO_3.

III - Chapitre : Influence d'oxydes étrangers sur la décomposition de CrO_3.

Conclusions.

CHAPITRE I

DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Vers 1930, n'avaient été étudiés parmi les composés des métaux de transition que ceux correspondant à quelques degrés d'oxydation : c'est ce que montre le tableau dressé par Klemm (2) dans lequel les cercles représentent les valences pour lesquelles des composés étaient connus (fig. 1).

A l'heure actuelle, ce tableau peut être complété en marquant d'une croix les états d'oxydation pour lesquels des composés ont été découverts.

Etats d'oxydation	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
7					O					
6				O	O	O				
5			O	X	X					
4		O	O	X	O	X	X	X		
3	O	O	O	O	O	O	O	X	X	
2	?	O	O	O	O	O	O	O	O	O
1	?	?	?	X	X	X	X	X	O	
0			X	X	X	X	X	X		

Figure 1 : Etats d'oxydation du chrome.

Dans le cas du chrome, si les états d'oxydation + 2, + 3 et + 6 apparaissent dans de nombreux composés, objet de fréquentes recherches, par contre les états + 4 et + 5 ont jusqu'ici peu de représentants bien connus.

L'état + 4 du chrome se rencontre dans CrO_2 composé noir ferromagnétique de structure TiO_2 véritable bioxyde (3) et également dans les composés suivants : Ba_2CrO_4, K_2CrF_6, CrF_4 (4). L'état + 5 a été mis en évidence dans CrF_5 et dans les hypochromates V comme $Ba_3(CrO_4)_2$ (4) (21). Malgré l'avancement des connaissances, une question restait toujours à résoudre : quelle est la nature des phases qui apparaissent au cours de l'évolution thermique de CrO_3 avant que ne soit caractérisé CrO_2 ou Cr_2O_3. Les publications sur ce sujet sont fort nombreuses mais aucune n'offre un caractère de certitude, appuyé sur des résultats expérimentaux indiscutables.

On sait que lors de la décomposition de CrO_3 en Cr_2O_3 apparaît intermédiairement un certain nombre d'oxydes pour lesquels le rapport O/Cr est compris entre 3 et 1,5 (5).

Shukoff (6) le premier, signale la formation d'un composé ferromagnétique Cr_4O_9. Honda et Sone (7) concluent à la formation de deux phases Cr_6O_{15} et Cr_5O_9 à la suite de mesures magnétiques. De nombreuses autres méthodes de travail furent employées pour essayer de déterminer la nature des composés intermédiaires obtenus par décomposition thermique de CrO_3; ainsi Simon et Schmidt décomposent CrO_3 sous vide et mettent en évidence deux composés : l'un Cr_5O_{13} stable entre 260° et 280° C, l'autre Cr_5O_{12} stable entre 360 et 366° C (8).

Par mesure de la pression, lors de la décomposition de CrO_3 Ryss et Selyanskaya (9) définissent les zones de stabilité de quatre phases Cr_5O_{13}, Cr_8O_{21}, Cr_7O_{18}, Cr_5O_{12}. Cameron Harbard et King modifient la méthode de Ryss et Selyanskaya et mesurent le volume d'oxygène v dégagé à pression constante : ils tracent la courbe donnant la variation de v en fonction de la température et concluent à l'existence de deux phases : $CrO_{2,6}$ stable entre 250 et 360° C, $CrO_{1,9}$ au-dessus de 360° C, phases qui seraient des composés non stoéchiométriques (10).

Vasenin montre par analyse et étude thermique différentielle que Cr_2O_5 seul est formé entre 267° et 348° C (11).

Plus récemment Schwartz Fankuchen et Ward ont étudié par analyse chimique les produits obtenus par décomposition thermique de CrO_3 et identifié les phases par rayons X : ces auteurs reconnaissent que leurs résultats d'analyse ne sont pas assez précis pour distinguer entre Cr_2O_5 et Cr_7O_{18} d'une part, Cr_3O_8 de Cr_8O_{21} d'autre part. Il n'y aurait entre CrO_3 et Cr_2O_3 que trois oxydes intermédiaires Cr_3O_8, Cr_2O_5, CrO_2 ; toutes les autres formules proposées jusqu'alors telles que Cr_8O_{21}, Cr_5O_{13}, Cr_7O_{18}, Cr_5O_{12} et Cr_5O_9 ne seraient pas valables car les analyses auraient été faites sur des produits hétérogènes (12). Les phases Cr_3O_8 et Cr_2O_5 sont obtenues pures en décomposant CrO_3 sous pression d'oxygène entre 322° et 563° C. Glemser, Hauschild, Trüpel (13) arrivent à la suite d'examens par rayons X aux mêmes conclusions que Schwartz, Fankuchen et Ward. La décomposition de CrO_3 sous pression d'oxygène fut également étudiée par Kubota (14) qui obtient trois oxydes définis qu'il dénomme également Cr_3O_8, Cr_2O_5 et CrO_2. L'oxyde Cr_2O_5 s'obtient à partir de CrO_3 bien sec par chauffage à 305° C sous 95 kg/cm² d'oxygène pendant douze heures. Hirota et Kubota (15) ont fait l'étude de la susceptibilité paramagnétique de Cr_2O_5, la composition de cet oxyde étant d'ailleurs $Cr_2O_{4,82}$ et non pas Cr_2O_5 : ils déduisent de la courbe $\frac{1}{\chi} = f(T°K)$ que Cr_2O_5 serait antiferromagnétique, la constante de Curie est de $8,44\ 10^{-3}$ U.E.M./g-d° soit de 0,77 par atome de chrome. Un groupe d'auteurs a estimé qu'il n'y avait entre Cr_2O_3 et CrO_3 qu'un seul oxyde défini CrO_2 et deux composés non stoéchiométriques à composition continuellement variable ; l'un qui s'étend de $CrO_{1,7}$ à $CrO_{1,9}$, l'autre de $CrO_{2,2}$ à $CrO_{2,6}$ (16), mais Schwartz, Fankuchen et Ward maintiennent l'existence de Cr_2O_5 et Cr_3O_8 et affirment qu'il n'y a pas d'oxyde de composition variable entre $CrO_{2,5}$ et $CrO_{2,66}$.

Nous voyons par ce résumé que la pyrolyse de CrO_3 à l'air ou dans l'oxygène sous pression peut donner, suivant les modalités de chauffage, divers composés CrO_x avec $1,5 < x < 3$ mais aucune preuve n'est donnée de l'homogénéité des produits ; les formules proposées sont de ce fait sujettes à caution.

Il est surprenant de constater qu'aucun auteur n'ait songé à tirer parti des mesures magnétiques. Hirota et Kubota ont cependant déterminé la constante de Curie de l'oxyde $Cr_2O_{4,82}$ qu'ils assimilent à Cr_2O_5 : la valeur expérimentale de la constante de Curie (0,77) ne s'accorde pas du tout avec celle qui caractérise l'état Cr^{+5} (0,37). Or, Scholder et Klemm (17) ont préparé l'hypochromate de $Cr^{V}Ba_3(CrO_4)_2$ et confirmé l'état + 5 du chrome, car la constante de Curie rapportée à un atome de chrome est de 0,37, ce qui est la constante attendue pour un électron célibataire.

L'écart systématique de composition chimique : $Cr_2O_{4,82}$ au lieu de Cr_2O_5, la non correspondance des constantes de Curie font planer sur l'existence du chrome V dans ces phases un doute si grand qu'une nouvelle étude était nécessaire.

La question de l'oxyde CrO_2 semble par contre beaucoup plus claire. Si à plusieurs reprises ont été décrits des oxydes de formule brut CrO_2 (18) qui ne sont que des mélanges de plusieurs phases, il est par contre certain que l'oxyde CrO_2, où le chrome est à l'état + 4, existe bel et bien. Cet oxyde est un véritable bioxyde (19), insoluble dans les bases, oxydant les hydracides halogènes : il est isomorphe de l'oxyde TiO_2 sous la forme rutile et vient s'intégrer dans une série homogène TiO_2-VO_2-CrO_2-MnO_2 à structure rutile. C'est un composé ferromagnétique (θ_c = 116° C) dont le moment à saturation est de $2,07 \pm 0,03_{\mu B}$ par at/Cr (20).

Elucider la nature et la composition des phases apparaissant au cours de l'évolution d'une part de CrO_3, d'autre part de CrO_2 demandait, devant les difficultés rencontrées par les différents auteurs cités, que soient mises en jeu de nombreuses méthodes d'étude de l'état solide. Nous avons employé :

- l'analyse thermopondérale couplée à l'analyse thermique différentielle
- les analyses chimiques
- la diffraction de rayons X
- les mesures de susceptibilité magnétique

Nous nous bornerons à donner sur ces méthodes quelques précisions quant à leur condition d'emploi, sans revenir sur les principes et l'appareillage proprement dit.

a/ Analyse thermopondérale et thermique différentielle couplées.

La décomposition thermique de CrO_3 fut suivie à l'aide d'une thermobalance Ugine Eyraud en atmosphère contrôlée : azote, argon ou oxygène. La vitesse de chauffage adoptée est habituellement de 54°/heure ; certains essais furent effectués à 27°/heure et 120°/heure.

Cette analyse thermogravimétrique est couplée à une analyse thermique différentielle. Nous avons placé dans le four où est suspendu l'échantillon étudié à la thermobalance, un petit bloc de laiton percé de trois cavités. Dans l'une est placé un deuxième échantillon identique au premier qui reçoit une soudure du couple différentiel. La deuxième cavité reçoit le produit de référence (Cr_2O_3) et l'autre soudure du couple différentiel. La troisième cavité est remplie d'oxyde Cr_2O_3 dans lequel est enfoncé le couple Pt-Pt Rh 10 % qui donne la température. L'ensemble des échantillons est placé dans la zone homogène d'un four de telle façon qu'ils aient à chaque instant rigoureusement la même température et suivent la même loi de chauffage en fonction du temps.

Pour vérifier le montage, nous avons effectué plusieurs essais avec des vitesses linéaires de chauffage différentes et enregistré simultanément les températures : de l'échantillon étudié à la thermobalance, de l'échantillon sur lequel on effectue l'étude thermique différentielle et celle donnée par le couple Pt-Pt Rh 10 % placé dans Cr_2O_3. L'enregistrement nous montre que les températures en ces trois points sont identiques à 2 ou 3 degrés près. Nous pouvons donc suivre la température de l'ensemble en enregistrant uniquement celle donnée par le couple Pt-Pt Rh 10 % placé dans Cr_2O_3. Un potentiomètre enregistreur MECI à six directions trace en fonction du temps les courbes de variation : de la température, de la variation de poids, de la différence de potentiel donnée par le couple différentiel. Ce montage permet d'obtenir un parallélisme rigoureux entre les effets thermiques et les variations de poids. Mais l'analyse thermique différentielle ainsi réalisée ne met en jeu que de petites quantités de produit, elle aurait pu laisser échapper des effets thermiques de faible importance. C'est pourquoi nous avons contrôlé ces essais par une analyse thermique différentielle effectuée simultanément suivant la technique classique à une vitesse de chauffe à peu près identique à celle du four de la thermolalance. La température et le potentiel du couple différentiel sont enregistrés par le MECI. Le couple différentiel employé est un couple ATE-BTE-ATE plus sensible qu'un couple au platine, la température est mesurée par un couple Pt-Pt Rh 10 %.

Les essais de pyrolyse à température constante en fonction du temps furent effectués à la thermobalance Chevenard.

b/ Détermination de la composition.

Deux méthodes furent employées : - la calcination, - l'analyse chimique.

- *Analyse par calcination*

En portant les produits à analyser à la température de 900°-1 000°C, ils perdent de l'oxygène pour aboutir à la forme finale stable Cr_2O_3. Par pesée avant et après calcination, nous pouvons ainsi obtenir la composition globale du produit de départ. Au cours de cette calcination, il faut faire attention de ne pas perdre de CrO_3 par sublimation. Pour cela, nous avons opéré dans une double enceinte en plaçant le creuset contenant le produit à analyser dans un autre creuset fermé par un couvercle éliminant ainsi tout danger de perte de CrO_3. Dans ces conditions, les résultats obtenus furent toujours parfaitement reproductibles.

- *Analyse chimique*

Le composé à analyser mis au contact d'eau libère des ions chromate et du Cr_2O_3. Une réaction complète demande l'emploi d'eau légèrement ammoniacale vers 100°C. Après plusieurs lavages de l'insoluble (Cr_2O_3) de façon à éliminer tous les ions chromate, il suffit de calciner cet insoluble pour obtenir par pesée la teneur du composé en Cr^{+3}. Les ions CrO^{4-} sont dosés par une solution titrée de $FeSO_4$ en présence de diphénylaminesulfonate de baryum comme indicateur.

Cette double détermination permet de définir la composition du produit par le rapport $\frac{CrO_3}{Cr_2O_3}$ ou Cr^{+6}/Cr^{+3}.

c/ Déterminations structurales

Les diagrammes X sont exécutés sur une chambre DS2 de la Compagnie Générale de Radiologie (D = 114,6 mm) avec le rayonnement $K\alpha_1$ du chrome (λ = 2,2896 Å). Le silicium ou le chlorure de sodium sont employés comme étalon interne

pour NaCl θ_{111} = 22,870 grades θ_{200} = 26,613 θ_{220} = 38,937

pour le Si θ_{111} = 23,793 grades θ_{220} = 40,667 θ_{311} = 49,286

d/ Etude magnétique

1/ Appareillage :

Nous avons utilisé une balance de torsion conçue et montée au laboratoire par MM. Poix et Bernier (22). Le détecteur de déplacement du type transformateur différentiel permet d'apprécier la position du zéro avec une précision de l'ordre de 1,5 microns ce qui correspond à une erreur de 1,4 10^{-8} UEM CGS sur χ. Les températures supérieures à l'ambiante sont mesurées par un couple Pt-Pt Rh 10 % étalonné par rapport aux points internationaux classiques. Les températures inférieures à l'ambiante sont déterminées par un couple Cu/Constantan étalonné au moyen de quelques points bien connus : glace fondante, solidification du mercure, sublimation de CO_2, ébullition de l'oxygène et azote liquide.

2/ Etalonnage :

L'étalonnage de l'appareil fut effectué en employant le pyrophosphate de manganèse $Mn_2P_2O_7$; un étalon secondaire de vérification, le sel de Mohr de haute pureté, confirme la validité des valeurs observées sur le pyrophosphate de manganèse. Cet étalon de pyrophosphate de manganèse obéit à la loi de Curie-Weiss $\frac{1}{\chi\ Mn^{2+}} = \frac{T+5}{4,32}$ (23) ce qui correspond, comme susceptibilité de $Mn_2P_2O_7$ à 293°K, à 28940 10^{-6} UEM CGS/mol.

Le champ H est de 7 800 gauss ; sa constance dans le temps a été assurée à mieux de 0,2 % près.

3/ Dépouillement des résultats :

Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe $\frac{1}{\chi} = f(T)$ où χ est la susceptibilité rapportée à un atome de chrome. Dans le cas où la variation de la fonction $\frac{1}{\chi} = f(T)$ est représentée par une droite c'est-à-dire lorsque le produit étudié suit la loi de Curie-Weiss, la fonction $\frac{1}{\chi} = f(T)$ peut se mettre sous la forme $\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_c}{C}$ où θ_c est le point de Curie paramagnétique, C, la constante de Curie.

La valeur de la constante de Curie C rapportée à un atome de chrome fournit le moment magnétique M par la relation $M = \sqrt{8\,C}$.

4/ Caractéristiques magnétiques des différents états d'oxydation

Le chrome d'après sa structure électronique 3 d^4 4 s^2 peut présenter tous les états de valence compris entre 0 et + 6. Dans CrO_3, le chrome à l'état + 6 ne possède aucun électron célibataire. On pourrait s'attendre à ce qu'il soit diamagnétique ; or, la mesure expérimentale (24) conduit à une valeur de + 40. 10^{-6} UEM CGS par at/gr. Un paramagnétisme constant se superpose au diamagnétisme affectant la molécule de CrO_3, le calcul montre en prenant $\chi^{dia}_{CrO_3}$ = - 39. 10^{-6} UEM CGS/mol Gr. (valeur obtenue à partir des chiffres théoriques calculés par Angus (25) $\chi^{dia}_{Cr^{+6}} = -5{,}15.10^{-6}$ et $\chi^{dia}_{O^{2-}} = -11{,}25.10^{-6}$ soit $\chi^{dia}_{CrO_3} = -5{,}15.10^{-6} + 3x - 11{,}25.10^{-6} \simeq -39.10^{-6}$ que le paramagnétisme superposé vaut :

$$\chi^{exp}_{CrO_3} = -39.10^{-6} + \chi^{Para}_{CrO_3} = 40.10^{-6} \text{ soit } \chi^{Para}_{CrO_3} = 79.10^{-6}$$

Si les mesures sont effectuées non plus sur CrO_3 mais sur d'autres composés contenant Cr^{+6} tels que le bichromate ou le chromate de potassium on trouve : $\chi^{Para}_{CrO_3} = 74.10^{-6}$ sur le bichromate

$\chi^{Para}_{CrO_3} = 69.10^{-6}$ sur le chromate

En considérant la contribution orbitale nulle, la constante de Curie théorique et le moment par atome pour les états d'oxydation allant de + 5 à + 2 sont donnés par le tableau suivant

Tableau I

Etat de Valence.	Structure Electronique (3d)	Nbre d'électron célibat.	C	μ eff
Cr^{5+}	3 d^1	1	0,37	1,73
Cr^{4+}	3 d^2	2	1	2,83
Cr^{3+}	3 d^3	3	1,87	3,87
Cr^{2+}	3 d^4	4	3	4,90

Le moment est calculé par l'expression $\mu = \sqrt{n(n+2)}\ \mu$ eff.

5/ Influence de la contribution orbitale

- Calculons quelle serait la constante de Curie de Cr^{+5} dans le cas où la contribution orbitale ne serait pas nulle. L'ion Cr^{+5} a la même configuration électronique que Ti^{+3}, V^{+4}, c'est-à-dire 3 d^1.

Aussi pouvons-nous admettre que Cr^{+5} a comme niveau de base 2 D 3/2 (26).

L nombre quantique de moment orbital = 2

J nombre quantique de moment total = 3/2

Le moment de spin est égal à 2 S + 1 = 2 d'où S = 1/2.

Le facteur de Landé qui est égal à 2 lorsque la contribution orbitale est nulle, a pour valeur dans les autres cas

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\,J(J+1)}$$

pour Cr^{+5} nous avons avec $L = 2$ $J = 3/2$ $S = 1/2$, le facteur de Landé qui prend la valeur de $g = 0,8$. Le moment de Cr^{+5} a pour valeur $M = g\,[J(J+1)]^{1/2}$

$$M = 0,8\,[3/2\,(3/2+1)]^{1/2} \qquad M = 1,55_{\mu eff}$$

soit $C = 0,30$

Ainsi pour Cr^{+5}, nous pouvons nous attendre à observer une constante de Curie égale au maximum à 0,37 dans le cas où la contribution orbitale est nulle (orbitales dites bloquées). Si la contribution orbitale n'est pas nulle la constante de Curie peut descendre jusqu'à la valeur de 0,30. Elle se distingue nettement des valeurs caractérisant les autres états d'oxydation. Cette remarque aura une importance capitale dans la suite de notre étude.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE CrO_3

Dans ce chapitre, nous exposerons notre étude de la pyrolyse de CrO_3 et les résultats acquis sur les phases intermédiaires qui apparaissent.

L'oxyde CrO_3 employé est un produit Prolabo à 99,5 % de CrO_3 mais des essais furent également effectués sur des produits Riedel de Haën 99,8 %, les impuretés étant constituées essentiellement par des sulfates, chlorures, nitrates alcalins. Aucune différence ne fut décelée entre ces produits.

CrO_3 est un produit hygroscopique qui renferme toujours un peu d'eau malgré les précautions prises pour le maintenir et le manipuler à l'abri de l'humidité. Cette eau est décelable facilement à la thermobalance et analyse thermique différentielle : son départ commence à 71° C pour se terminer vers 120° C.

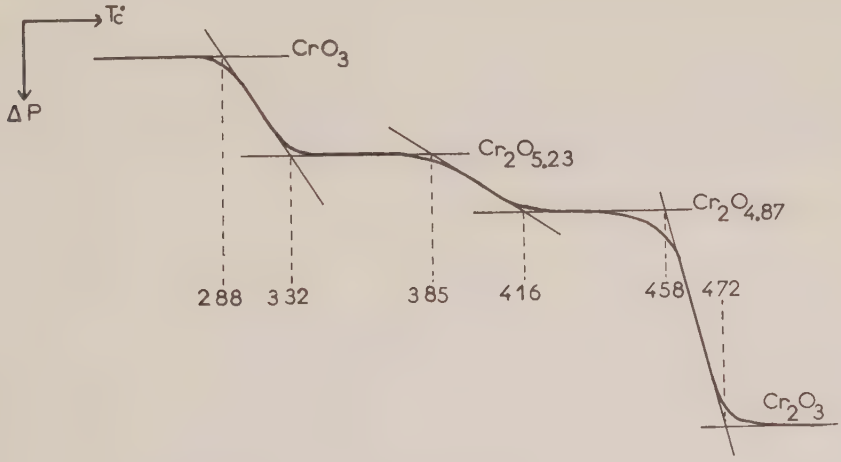


Figure 2 : Analyse Thermopondérale.

La courbe thermogravimétrique de CrO_3, décomposé à l'air à la vitesse de chauffe de 54°/heure, est représentée par la figure 2. L'échelle des températures ne commence qu'à 200° C, car en dessous de cette température n'a lieu que le départ de l'eau d'humidité (71° - 120° C). A 198° C intervient la

fusion accompagnée d'un début de décomposition et sublimation de CrO_3, ce qui se traduit sur la courbe de thermobalance par une légère perte de poids. A partir de 280°C, la décomposition devient rapide, elle se fait en trois stades distincts marqués par des paliers de poids :

le premier de 330 à 385°C

le second de 415 à 458°C

avant que la décomposition s'achève vers 500°C. Nous allons étudier les différents stades de cette décomposition.

I - ETUDE DU PREMIER STADE DE LA DECOMPOSITION

1/ **Etude thermique**

Entre la température ambiante et 330°C intervient une perte de poids : il s'est formé aux dépens de CrO_3 une première phase intermédiaire.

D'après l'analyse thermopondérale, cette phase est stable entre 340 et 370°C. Nous avons contrôlé qu'en la maintenant à 340°C pendant plusieurs heures son poids reste inchangé. Il aurait pu se faire que, CrO_3 ayant fondu, ce composé ne soit pas homogène ; c'est pourquoi, nous l'avons broyé et examiné de nouveau à l'analyse thermopondérale jusqu'à 340°C : aucune nouvelle perte de poids ne se manifeste plus. Lors d'un refroidissement effectué sur cette phase aucune variation de poids n'est enregistrée : elle ne peut donc se réoxyder ni absorber de l'eau d'humidité.

Ce premier stade de décomposition aboutit à une phase stable bien définie non oxydable. La perte de poids déduite du cycle thermopondéral est incapable de nous donner sa composition car elle correspond certes à une perte d'oxygène mais aussi au départ de l'eau d'humidité et à la petite quantité de CrO_3 qui s'est sublimé.

L'analyse thermique différentielle (figure 3) effectuée à 54°/heure indique qu'après une forte anomalie endothermique, correspondant à la fusion de CrO_3 (198°C), prend place un phénomène exothermique important, débutant à 290°C avec son maximum situé vers 327°C et s'achevant à 330°C, concomitant de la perte de poids qui traduit l'apparition de la première phase intermédiaire.

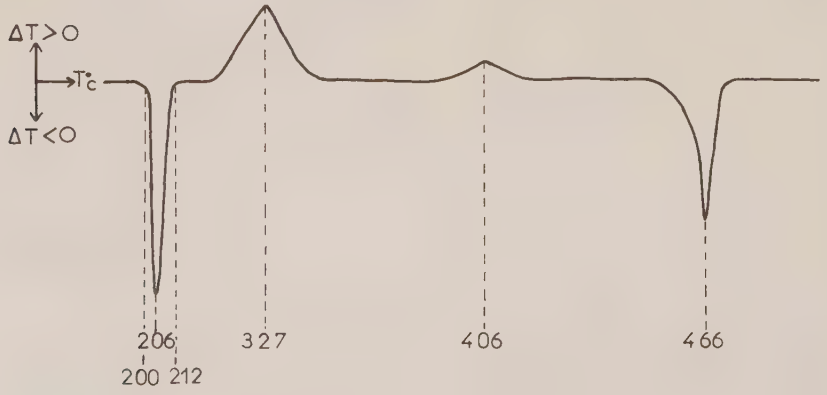


Figure 3 : Analyse Thermique Différentielle.

2/ **Analyse**

Le dosage d'oxygène par calcination nous permet de déterminer la formule globale du composé soit $Cr_2O_{5,25 \pm 0,04}$. Différents essais nous montrent que le rapport O/Cr est constant et égal à $2,62_5 \pm 0,02$. Le dosage du chrome total par analyse chimique va nous permettre de vérifier ces résultats. Au cours de cette analyse, nous avons constaté que, au contact d'eau ou d'une solution alcaline, cette phase s'hydrolyse et fournit une solution d'ions $(CrO_4)^{2-}$ et un précipité d'hydroxyde de chrome. Le dosage des états + 6 et + 3 du chrome conduit aux valeurs données dans le tableau suivant :

Tableau 2

CrO_3	1ère phase	CrO_3	Cr_2O_3	Composition	CrO_3	Cr_2O_3
1,9899	1,8658	1,4726	0,3932	$Cr_2O_{5,21}$	0,740	0,130
1,9795	1,8581	1,4736	0,3845	$Cr_2O_{5,23}$	0,744	0,128
2,0625	1,9323	1,5200	0,4123	$Cr_2O_{5,20}$	0,737	0,131
1,9935	1,8687	1,4733	0,3954	$Cr_2O_{5,21}$	0,739	0,130
1,9976	1,8698	1,4650	0,4048	$Cr_2O_{5,21}$	0,733	0,133
1,9529	1,8316	1,4473	0,3843	$Cr_2O_{5,21}$	0,741	0,129

La composition moyenne de cette phase déterminée par cette méthode est donc de 0,739 CrO_3 0,130 Cr_2O_3 soit un rapport $\frac{Cr^{+6}}{Cr^{+3}}$ de 2,84.

Nous avons voulu voir si l'atmosphère dans laquelle s'effectue la préparation de cette phase avait une influence sur la composition. Des essais de préparation menés dans l'azote, dans l'argon, dans l'oxygène ont conduit à des résultats absolument identiques à ceux qui viennent d'être décrits et qui correspondent à des essais effectués dans l'air.

Nous avons réalisé de nombreuses préparations de cette phase à l'air en variant légèrement les conditions de préparation, c'est-à-dire température et durée de maintien à cette température : il n'y a eu aucune répercussion sur la composition qui s'est toujours avérée être la même.

La composition moyenne du composé peut donc être considérée comme étant de $Cr_2O_{5,23 \pm 0,04}$.

3/ **Etude structurale**

Tous les échantillons de cette phase donnent un diagramme X caractéristique correspondant à un produit bien cristallisé figure 4. Le diagramme comprend un grand nombre de raies correspondant à un système de basse symétrie. Les raies sont fixes, en position et en intensité relative, même lorsque la décomposition de CrO_3 n'est pas totale. Vers 390°C, $Cr_2O_{5,23}$ commence à se décomposer. Apparaissent alors les raies les plus intenses de la deuxième phase intermédiaire. La figure 5 montre l'évolution progressive de CrO_3 suivie aux rayons X et confirme qu'il s'agit d'une phase bien définie ne présentant pas d'écart de composition stoéchiométrique. Le tableau suivant donne les valeurs des distances interréticulaires de $Cr_2O_{5,23}$ comparées à celles données par Schwartz, Fankutchen et Ward d'une part et Glemser, Hauschild, Trüpel d'autre part.

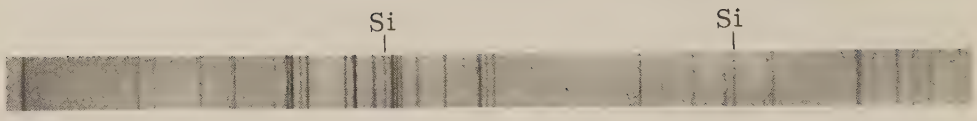


Figure 4 : Diagramme de rayons X de $Cr_2O_{5,23}$

Tableau 3

Diagramme de $Cr_2O_{5,23}$ (Etalon Si-NaCl, anticathode de Chrome)

Intensité	θ grades	d (Å)	d (Å) Schwartz (a)	d (Å) Glemser (b)
F	6,286	11,613	11,8	11,61
m	11,839	6,1916	6,19	6,22
m	12,625	5,8108	5,84	5,77
f	13,829	5,3118		
m	14,871	4,9458	4,95	4,96
f	14,978	4,9110		
f	15,490	4,7517		
ttf	16,264	4,5302		
m	16,498	4,4674	4,49	4,47
m	18,443	4,0075		
F	19,070	3,8795	3,88	3,85
F	19,290	3,8366		
F	19,695	3,7602		
F	20,038	3,6979	3,72	3,71
f	21,460	3,4613		
m	21,881	3,3973		3,38
F	22,343	3,3299	3,34	3,31
f	22,791	3,2671		
m	23,242	3,2065	3,21	
m	23,320	3,1963		3,19
F	24,155	3,0915	3,08	3,07
F	24,368	3,0651		
F	24,583	3,0397		
f	25,312	2,9566		
m	25,373	2,9499	2,95	2,95
f	25,799	2,9037		
f	26,152	2,8667		
F	26,706	2,8107	2,81	2,80
f	27,621	2,7232		
f	28,309	2,6613	2,67	
m	28,394	2,6539		2,65
m	28,724	2,6255		
f	28,871	2,6130		
m	29,081	2,5955	2,60	2,59

(a) Schwartz Fankutchen Ward J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 1676
(b) Glemser Hauschild Trüpel Z. Anorg. Allg. Chem. 1954, 277, 120-121.

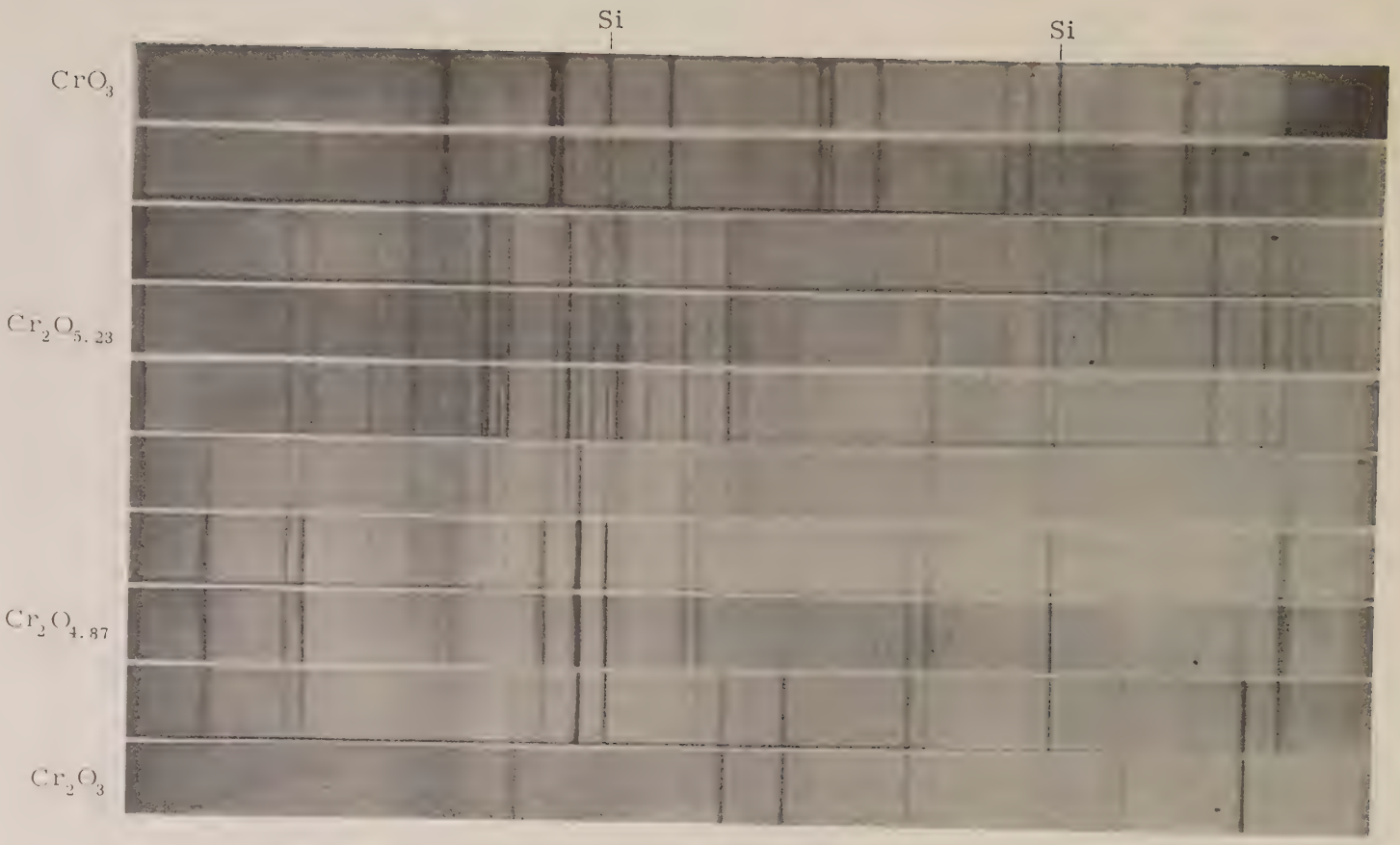


Figure 5 : Diagrammes de rayons X de CrO_3 à Cr_2O_3

4/ **Etude magnétique**

Les échantillons étudiés furent prélevés sur des produits préparés à partir de CrO_3 chauffé à l'air à 325°C et placés dans des ampoules de silice fermées sous vide. Ces composés ont été examinés entre 120 et 620°K, température maximum de stabilité de la phase. Les résultats obtenus sur ces différents essais concordent parfaitement entre eux.

Les résultats exposés concernent un échantillon ayant la composition moyenne des différentes préparations de cette phase soit 0,739 CrO_3 0,130 Cr_2O_3.

Le tableau 4 nous donne en fonction de la température les valeurs expérimentales obtenues pour χ et $1/\chi$ rapportées à un atome de chrome. La figure 6 montre que la courbe $1/\chi = f(T)$ est, aux erreurs d'expérience près, une droite : elle est bien représentée par une loi du type Curie-Weiss

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_c}{C} = \frac{T + 144}{0,55}$$

avec $C = 0,55_2$, $\theta_c = -144°K$.

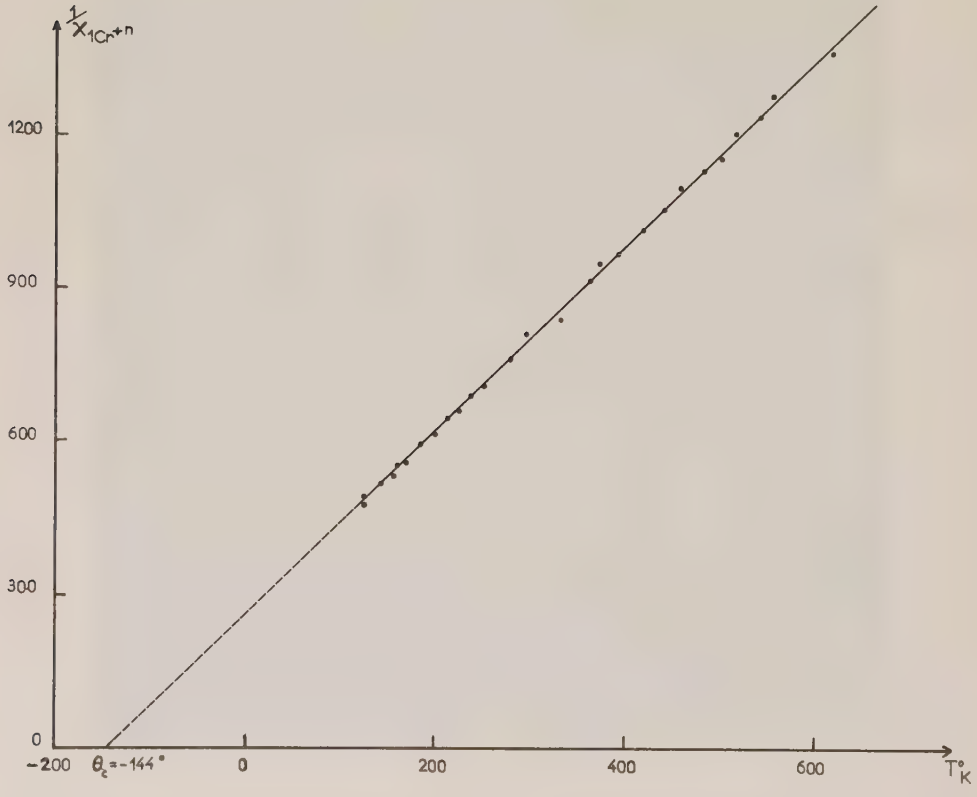


Figure 6 : Courbe Expérimentale $\frac{1}{\chi_{CrO_{2,615}}} = \frac{T + 144}{0,55}$

Tableau 4

Résultats expérimentaux de l'Etude Magnétique de $Cr_2O_{5,23}$ préparé par chauffage de CrO_3 à 325°C

T°K	$\chi \times 10^{-6}$ par at/Cr	$\frac{1}{\chi}$ brut at/Cr
123	2 100	476
124	2 028	493
143	1 930	518
159	1 807	553
168	1 774	563
184	1 686	593
198	1 621	616
211	1 556	642
223	1 523	656
236	1 458	685
250	1 409	709
262	1 360	735
275	1 318	758
294	1 230	813
331	1 188	841
363	1 090	917
371	1 051	951
393	1 035	966
415	982	1 018
431	959	1 042
456	909	1 099
497	846,5	1 181
555	779	1 282
617	740	1 351

Sans apporter aucune correction due au diamagnétisme propre aux atomes présents dans cette phase, il est possible de constater que la valeur de C est très éloignée de celle qui caractérise Cr^{+5}(0,37). Nous avons pensé alors que cette phase, comme l'indique l'analyse chimique, comportait du chrome sous deux états, l'état + 6 et l'état + 3 et qu'une formule n CrO_3 m Cr_2O_3 pouvait lui être attribuée. En effet, l'analyse nous a conduit à la formule globale $Cr_2O_{5,23}$ soit 0,739 CrO_3 0,130 Cr_2O_3.

Partant de cette hypothèse, nous allons effectuer les corrections nécessaires dues au diamagnétisme propre aux atomes présents dans ce composé. Pour effectuer ces corrections, nous avons adopté les valeurs émises par Angus et employées par Tilk et Klemm (27) dans l'étude des chromates, bichromates et de CrO_3.

Cr^{+6} présente un diamagnétisme de $\chi_D = - 5 \times 10^{-6}$

Pour Cr^{+3} la correction de diamagnétisme est $\chi_D = - 16 \times 10^{-6}$

La correction due à l'oxygène O^{2-} est $\chi_D = - 11 \times 10^{-6}$

La correction globale à apporter pour le composé 0,739 CrO_3 0,130 Cr_2O_3 est : $0,739(- 5 - 11 \times 3)10^{-6} + 0,130(- 16 \times 2 - 11 \times 3)10^{-6} \simeq - 37. 10^{-6}$

Nous avons montré dans le premier chapitre d'après les résultats de Tilk et Klemm qu'au diamagnétisme propre aux atomes constituants CrO_3 se superpose un paramagnétisme constant de $+ 79.10^{-6}$. Ces auteurs ont montré que ce paramagnétisme constant de $+ 79.10^{-6}$ se retrouve dans les composés renfermant Cr^{+6} avec son entourage tétraédrique d'oxygène comme par exemple les bichromates et les chromates. Le composé $Cr_2O_{5,23}$ étudié renferme d'après notre hypothèse le chrome + 6 donc une correction, due au paramagnétisme constant de CrO_3, doit être appliquée. Le CrO_3 se trouve ici combiné, mais ce calcul ne préjuge en rien des liaisons

$$\chi_p = + 79.10^{-6} \times 0,739 = + 59.10^{-6}$$

Ainsi nous devons aux mesures expérimentales ajouter la correction due au diamagnétisme soit 37.10^{-6} et soustraire 59.10^{-6} dû au paramagnétisme apporté par la présence de CrO_3. Le tableau suivant nous donne les valeurs de $\frac{1}{\chi}$ rapportées à un atome de chrome, ces corrections étant effectuées.

Tableau 5

T°K	$\frac{1}{\chi}$ corrigé du diamagnétisme at/Cr	$\frac{1}{\chi}$ corrigé du dia. et paramagn. at/Cr
123	469	482
124	486	500
143	510	526
159	544	562
168	554	573
184	582	603
198	605	628
211	630	655
223	644	669
236	672	700
250	695	709
262	719	751
275	742	775
294	793	832
331	821	863
363	893	942
371	925	978
393	939	994
415	988	1 049
431	1 011	1 075
456	1 065	1 136
497	1 141	1 224
555	1 236	1 331
617	1 298	1 406

Cette phase suit donc la loi de Curie-Weiss et la variation de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de la température se trouve représentée parfaitement par la loi :

$$1/\chi = \frac{T + 128}{0,51}$$

avec $\theta_c = - 128°K$ $\quad C = 0,51$

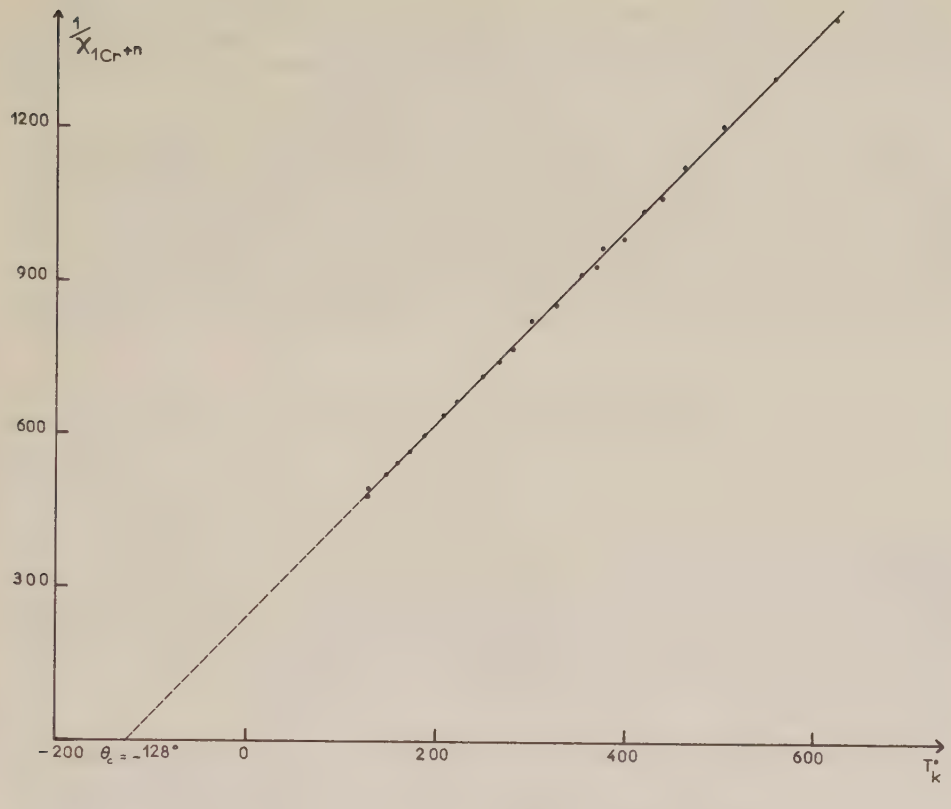


Figure 7 : Courbe Corrigée $\frac{1}{\chi_{CrO_{2,615}}} = \frac{T + 128}{0,51}$

5/ **Discussion des résultats obtenus**

L'analyse nous ayant conduit à donner comme composition moyenne de cette première phase $Cr_2O_{5,23}$, il était possible de poser l'hypothèse suivant laquelle nous étions en présence de Cr_2O_5 avec excès d'oxygène. Cette interprétation est incompatible avec notre étude aux rayons X. En effet, nous n'avons jamais observé de variation ni dans la position, ni dans l'intensité relative des raies du diagramme de $Cr_2O_{5,23}$. Le passage de cette phase à la seconde n'est pas continu et s'accompagne d'un changement de structure. Il est impossible que $Cr_2O_{5,23}$ corresponde à un composé non stoéchiométrique.

Les résultats de l'étude magnétique confirment que cette phase ne peut être considérée comme contenant le chrome à l'état + 5. En effet, la constante de Curie expérimentale (C = 0,51) est très différente de celle que possède Cr^V (0,37). D'autre part, cette phase étant donné sa composition, devrait être considérée comme étant une solution solide du type x CrO_3 y Cr_2O_5 ayant par conséquent une constante de Curie par atome de chrome inférieure à 0,37.

Comme nous l'avons démontré dans les généralités sur la méthode d'étude des propriétés magnétiques, la constante de Curie est maximum et égale à 0,37 pour Cr^V dans le cas où les orbitales sont bloquées. Dans le

cas où la contribution orbitale n'est pas nulle, la constante de Curie devient inférieure à 0,37. La constante de Curie expérimentale obtenue nous permet donc d'affirmer que cette première phase ne peut contenir le chrome à l'état + 5.

Lors de l'analyse par dosage du chrome total, nous avons observé que $Cr_2O_{5,23}$ au contact de l'eau ou d'une solution alcaline, donne une solution de chromate et un précipité de $Cr(OH)_3$; aussi nous avons pensé que cette première phase pouvait être représentée par une formule du type m CrO_3 n Cr_2O_3 et que le Cr^{+6} et Cr^{+3} ne proviendraient pas de la dismutation de Cr^{+5} au contact de l'eau comme il a été admis par différents auteurs, mais préexisteraient. A partir de cette hypothèse, nous pouvons calculer la constante de Curie que devrait posséder le composé de composition moyenne 0,739 CrO_3 0,130 Cr_2O_3

$$C = 0 \times 0,739 + 1,87 \times 0,26 = 0,49$$

Ainsi l'on voit que la constante de Curie expérimentale obtenue (0,51) est en très bon accord avec notre hypothèse.

L'analyse conduit à un rapport $\frac{Cr^{+6}}{Cr^{+3}}$ de 2,84 : la composition la plus simple pouvant représenter ce composé formé de trois Cr^{+6} et un Cr^{+3}, correspond à la composition 6 CrO_3 Cr_2O_3 soit Cr_8O_{21}. Nous pouvons remarquer que la composition à laquelle nous sommes arrivés pour cette première phase n'est autre que celle que posséderait le bichromate de chrome $Cr_2[Cr_2O_7]_3$. Le composé 6 CrO_3 Cr_2O_3 soit $Cr_2O_{5,25}$ devrait présenter une constante de Curie de $\frac{1,87 \times 2}{8} = 0,47$ donc proche de la valeur expérimentale obtenue.

Ce composé n'est pas le seul à pouvoir satisfaire à la fois aux résultats d'analyses et à l'étude magnétique, nous avons indiqué dans le tableau suivant les caractéristiques de deux composés pouvant être considérés comme représentant cette première phase, la précision de l'analyse ne nous permettant pas de conclure de façon certaine :

Tableau 6

Caractéristiques	11 CrO_3 2 Cr_2O_3	$Cr_2O_{5,23}$	6 CrO_3 Cr_2O_3
O/Cr	2,6	2,615	2,625
$\frac{Cr^{+6}}{Cr^{+3}}$	2,75	2,84	3
C	0,50	0,51	0,47

Sans exclure les autres possibilités que nous avons indiquées précédemment, nous pouvons admettre qu'il s'agit du bichromate de chrome $Cr_2(Cr_2O_7)_3$. Une étude par spectroscopie moléculaire nous permettrait peut-être de conclure avec certitude si cette phase est bien le bichromate de chrome ou alors une macromolécule linéaire formée de motifs CrO_3 dont les extrémités seraient bloquées par des Cr^{+3}. Une étude par spectrométrie infrarouge de la réaction à l'état solide : CrO_3 + Cr_2O_3 a été effectuée par Melle Wadier et MM Duval et Lecomte (31). Ces auteurs ont observé dans les spectres des

composés obtenus par décomposition de CrO_3 les deux bandes caractéristiques des vibrations de valence de "CrO_2" considéré comme groupement triatomique angulaire et à côté de celles-ci on en trouve d'autres dont le nombre semble croître avec la température de préparation des composés. Les auteurs ont été amenés à envisager qu'ils ne se trouvaient non en présence de "CrO_2" mais de chaînes en zig zag Cr-O-Cr-O.. dans lesquelles se greffent des atomes d'oxygène sur les atomes de chrome. De plus, lors de l'étude du passage de CrO_3 à la première phase l'on voit apparaître, en plus des bandes caractéristiques de "CrO_2", des bandes nouvelles, apparaissant à différentes fréquences et qui peuvent être interprétées comme l'apparition de "Cr_2O_3". Ainsi les résultats de ces auteurs semblent venir confirmer notre hypothèse mais ne permettent pas encore de pouvoir affirmer avec certitude si le composé obtenu est le bichromate de chrome ou une macromolécule du genre polychromate.

II - ETUDE DU DEUXIEME STADE DE LA DECOMPOSITION

1/ **Etude thermique**

Au delà de 360°C, température de la fin de stabilité de la première phase, la courbe de thermopesée montre une décomposition avec perte d'oxygène, décomposition dont la vitesse maximum se situe vers 396°C. L'évolution est terminée à 410°C. Une nouvelle phase est apparue qui reste stable jusqu'à 440°C environ. Ce deuxième composé est beaucoup moins stable que le premier ; en effet si l'on maintient la première phase à la température fixe de 370°C, elle se décompose en donnant ce deuxième composé, mais au cours du temps la décomposition continue et le produit évolue vers Cr_2O_3 final.

La courbe thermopondérale montre que le passage de la première à la deuxième phase entraîne une perte d'oxygène moitié de celle observée lors de l'apparition de la première phase à partir de CrO_3. Si l'on admet que les quantités de chaleur mises en jeu dans ces transformations sont dues uniquement au départ d'oxygène, l'on pouvait s'attendre à ce que l'analyse thermique différentielle nous montre pour cette deuxième étape une réaction exothermique mettant en jeu une quantité de chaleur moitié de celle dégagée lors de la première transformation. Or l'analyse thermique différentielle nous montre que la deuxième transformation est bien exothermique mais la quantité de chaleur mise en jeu est beaucoup plus faible que ce que l'on pouvait attendre. Ce fait donne à penser que les mécanismes de réaction sont différents : cette remarque sera invoquée dans la discussion des résultats.

2/ **Analyse**

La préparation de ce composé à l'état pur est très difficile. En effet si le passage de $Cr_2O_{5,23}$ à la phase suivante s'effectue facilement, la décomposition à tendance à continuer au-delà du palier de stabilité de cette seconde phase. La meilleure méthode de préparation a consisté à porter $Cr_2O_{5,23}$ à la température fixe de 385°C et de suivre à la thermobalance l'évolution du produit jusqu'au palier de stabilité de cette seconde phase. Le dosage par calcination à 1 000°C conduit à fixer comme formule globale de cette deuxième phase : $Cr_2O_{4,87}$ soit un rapport O/Cr de 2,435 ± 0,02. Aucune différence n'est décelable entre les produits préparés sous azote, argon ou oxygène ; les compositions obtenues restent toujours voisines de $Cr_2O_{4,87}$ compte tenu des erreurs possibles dues à la difficulté de préparation de ce deuxième

composé : en effet comme nous l'avons vu, son domaine de stabilité est très restreint. Voici quelques valeurs obtenues dans différents essais :

Préparation à l'air à 375°C : $Cr_2O_{4,88}$

Préparation à l'air à 380°C : $Cr_2O_{4,86}$

Préparation sous azote à 375°C : $Cr_2O_{4,83}$

Le dosage chimique du chrome total montre que cette deuxième phase au contact d'eau ou d'une solution ammoniacale laisse apparaître du chrome sous les deux états + 6 et + 3 : le dosage donne la composition de ce deuxième composé 0,623 CrO_3 0,188 Cr_2O_3 soit un rapport $\frac{Cr^{+6}}{Cr^{+3}}$ de 1,66.

3/ **Etude structurale**

La structure de cette phase est différente de celle de la première. Aucune variation d'intensité ou de position de raie ne s'observe lorsque les conditions de préparation de $Cr_2O_{4,87}$ sont légèrement modifiées. Cette deuxième phase apparaît comme un composé défini à structure propre, ne présentant pas d'écart à la stoechiométrie. Le tableau suivant donne les distances interréticulaires :

Tableau 7

Diagramme de $Cr_2O_{4,87}$ (Anticathode de Cr)

Intensité	θ grades	d (Å)	d (Å) Schwartz	d (Å) Glemser
F	8,677	8,425	8.45	8,43
F	11,719	6,254	6,24	6,25
F	12,374	5,927	5,95	5,86
f	14,819	4,963		4,93
m	16,680	4,430		
m	17,716	4,167		
f	17,999	4,103		4,11
f	18,533	3,988		
TTF	20,053	3,695	3,87	3,86
f	20,975	3,538		
f	21,467	3,460	3,48	3,43
f	22,443	3,316		
TF	23,693	3,148	3,26	3,26
m	23,859	3,127		3,13
m	23,955	3,108	3,08	
f	25,014	2,990		
m	26,228	2 859		
f	26,529	2,828	2,81	2.80
m	26,749	2,806		
f	28,028	2,686		
f	28,559	2,640		

Figure 8 : Diagramme de rayons X de $Cr_2O_{4,87}$

4/ **Etude magnétique**

Cette étude fut effectuée sur un composé préparé par chauffage de CrO_3 à 364°C à la thermobalance et pour lequel le traitement thermique fut arrêté une fois le palier de stabilité de $Cr_2O_{4,87}$ atteint. La composition correspond à 0,623 CrO_3 0,188 Cr_2O_3 soit $Cr_2O_{4,87}$. La figure 9 nous montre les variations de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de la température.

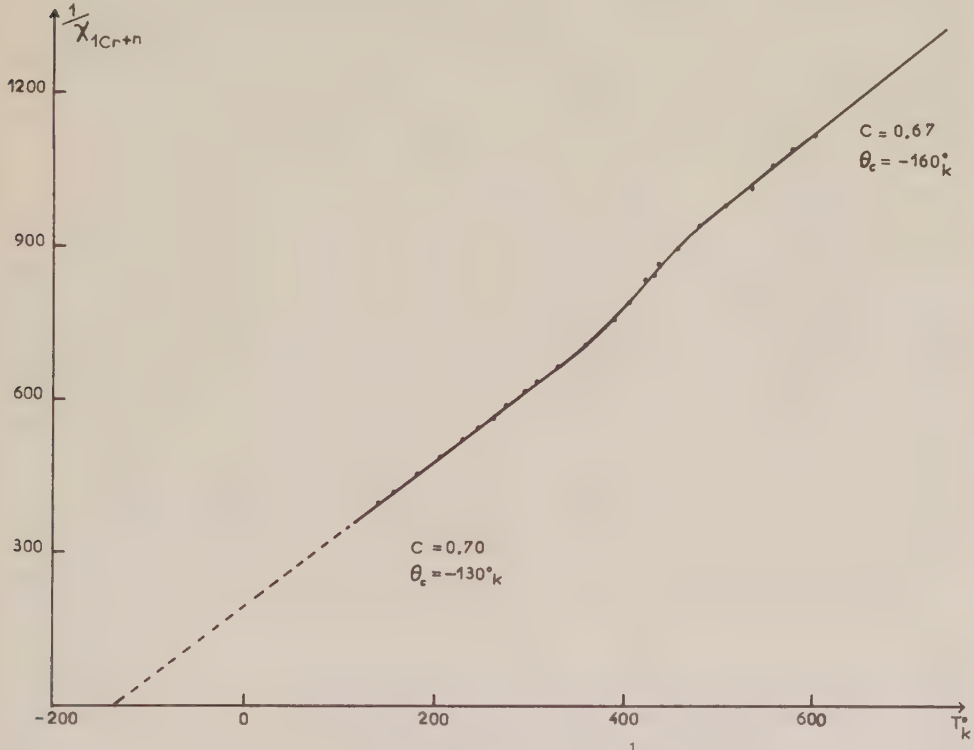


Figure 9 : Courbe Expérimentale $\frac{1}{\chi_{CrO_{2,435}}} = f(T°)$

Cette variation n'est pas linéaire mais la courbe peut être décomposée en trois parties : au-dessus de 440°K la variation de $\frac{1}{\chi}$ est linéaire, la constante de Curie est de 0,67, le point de Curie θ_c est de - 160°K. En-dessous de 360°K la variation est également rectiligne C = 0,70 θ_c = - 130°K. Dans la zone de température intermédiaire la variation de $\frac{1}{\chi}$ n'est pas linéaire, ce fait est dû à la présence de traces de CrO_2. En effet, si lors de la préparation de $Cr_2O_{4,87}$, l'on dépasse légèrement le palier de stabilité de cette

phase l'on s'aperçoit que le composé formé renferme des quantités de plus en plus grandes de CrO_2 et cette étude nous montre que l'on retrouve bien le point de Curie ferromagnétique de CrO_2 (120° C).

Nous avons essayé d'éviter la présence de CrO_2 et effectué diverses préparations en modifiant la température et la durée du traitement thermique mais toutes les courbes $\frac{1}{\chi} = f(T)$ présentent la même allure, la figure 9 correspond au composé préparé avec la proportion la plus faible de CrO_2. L'impossibilité d'éviter la présence de CrO_2 nous a contraint à évaluer par une voie indirecte la teneur du composé étudié en CrO_2 et à effectuer les corrections nécessaires pour éliminer son influence.

Nous avons préparé, dans ce but, une dispersion de 1,8 mg de CrO_2 dans 0,2 grammes d'inerte, en l'occurence de la silice pulvérulente.

Le tableau suivant donne les variations de χ_{CrO_2} en fonction de la température dans un champ de 7 800 gauss, conditions identiques à celles employées pour l'étude de la seconde phase.

Tableau 8

T° K	$\chi\ 10^{-6}$	T° K	$\chi\ 10^{-6}$
127	17,56	315	12,27
148	17,17	335	11,02
176	16,67	366	8,29
199	16,19	391	4,72
223	15.51	410	1,92
230	15,24	438	0,63
243	14,83	466	0,37
254	14,56	489	0,27
263	14,08	517	0,20
271	13,74	541	0,17
293	13,40	588	0,12

Cette étude de CrO_2, résumée dans le tableau 8 et la courbe de la figure 10 va permettre de déterminer la quantité de CrO_2 présente dans l'échantillon étudié. La courbe de la figure 9 indique qu'à température supérieure à la température de Curie de CrO_2, les variations de $\frac{1}{\chi}$ sont linéaires et l'influence de CrO_2 y est négligeable. A une température inférieure à la température de Curie, l'écart entre la courbe expérimentale et le prolongement de la droite des hautes températures représente la contribution de CrO_2.

La courbe de la figure 10 permet d'évaluer la quantité de CrO_2 correspondant à cet écart. Par approximations successives, la quantité de CrO_2 contenue dans $Cr_2O_{4,87}$ peut ainsi être déterminée avec une assez bonne précision.

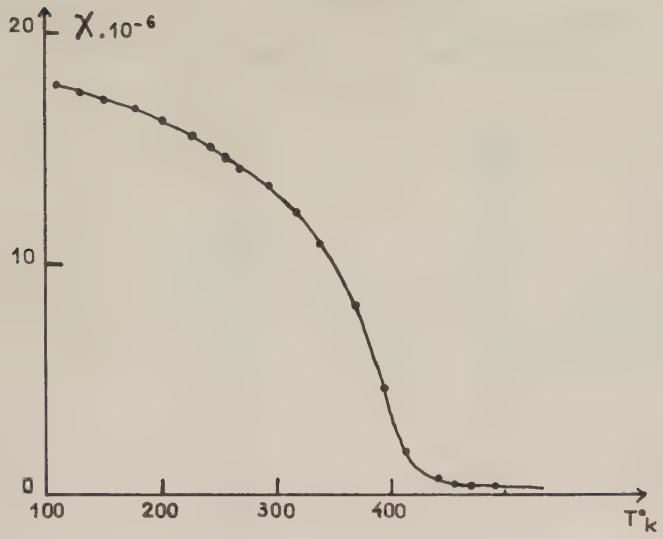


Figure 10 : $\chi_{1,8\ mg\ CrO_2} = f(T°_k)$.

Nous avons déterminé par cette méthode que 91 g. de $Cr_2O_{4,87}$ renfermaient 18 mg de CrO_2, soit une teneur inférieure à 0,02 % en poids. Connaissant la teneur de $Cr_2O_{4,87}$ en CrO_2, nous pouvons apporter à chaque point expérimental la correction nécessaire obtenue en se reportant à la courbe de la figure 10.

Ces corrections apportées rectifient la courbe et confirment la constante de Curie expérimentale de 0,67. Cette constante est éloignée de celle de Cr V(0,37), ce qui nous permet de dire que ce deuxième composé ne renferme pas de chrome V. Or, comme dans le cas de la première phase, nous avons observé au cours du dosage du chrome total que $Cr_2O_{4,87}$ au contact d'eau ou d'une solution ammoniacale donne une solution de chromate et un précipité de $Cr(OH)_3$. Nous avons été amenés à formuler l'hypothèse suivant laquelle cette deuxième phase serait un composé du type x CrO_3 y Cr_2O_3. Cette hypothèse admise, nous effectuons les corrections dues au diamagnétisme des atomes présents ainsi que celles dues au paramagnétisme constant de CrO_3.

En menant un calcul de correction diamagnétique identique à celui posé pour la première phase nous obtenons pour le composé 0,623 CrO_3 0,188 Cr_2O_3 une correction diamagnétique de :

$$0,623 \times - 39.10^{-6} + 0,188 \times - 65.10^{-6} = - 37.10^{-6}$$

La correction du paramagnétisme, dû à la présence de Cr^{+6} est de : $+ 79.10^{-6} \times 0,623 = 50.10^{-6}$.

Ainsi nous devons aux valeurs expérimentales ajouter 37.10^{-6} pour corriger le diamagnétisme propre aux atomes présents et retrancher 50.10^{-6} dû au paramagnétisme constant de CrO_3.

Le tableau suivant résume nos résultats :

Tableau 9

T°K	$\chi^{10^{-6}}_{1\ Cr}$ corrigé $^{dia}_{Para}$	$\chi^{10^{-6}}_{1\ Cr}$ corrigé CrO_2	$\frac{1}{\chi_{1\ Cr}}$
114	2 735	2 558	391
135	2 521	2 348	426
153	2 378	2 208	453
176	2 192	2 025	494
200	2 095	1 873	534
225	1 906	1 751	571
240	1 834	1 684	594
258	1 763	1 618	618
291	1 610	1 476	677
325	1 503	1 385	722
355	1 403	1 310	763
385	1 310	1 254	797
417	1 192	1 180	847
426	1 180	1 172	853
452	1 100	1 096	912
451	1 109	1 105	905
475	1 052	1 049	953
504	1 009	1 007	993
530	977	975	1 025
573	909	907	1 102

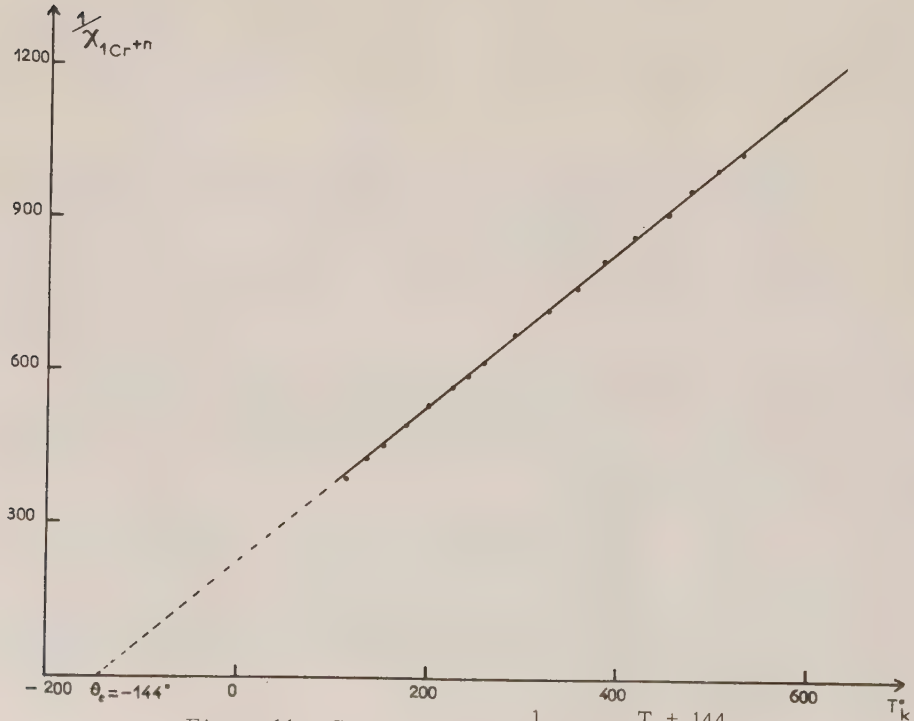


Figure 11 : Courbe Corrigée $\frac{1}{\chi_{CrO_{2,435}}} = \frac{T + 144}{0,66}$

La courbe de la figure 11 représente les variations de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de la température toutes corrections effectuées. La phase $Cr_2O_{4,87}$ suit parfaitement la loi de Curie-Weiss : la courbe tracée est bien représentée par la fonction

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_c}{C} = \frac{T + 144}{0,66} \qquad C = 0,66 \qquad \theta_c = -144°K$$

5/ **Discussion des résultats obtenus**

La même question que pour la première phase s'est posée pour $Cr_2O_{4,87}$, c'est-à-dire de savoir si ce composé renfermait le chrome à l'état + 5. D'après les résultats d'analyse qui nous permettent d'attribuer à cette deuxième phase la composition globale de $Cr_2O_{4,87}$, il était possible de supposer que nous étions en présence d'un composé renfermant le chrome V ou de Cr_2O_5 non stoechiométrique.

L'étude aux rayons X nous montre que l'intensité et la position des raies de ce composé ne varient pas quelles que soient les modifications apportées à la préparation : il est donc logique de penser que cette phase est un composé défini ne présentant pas d'écart à la stoechiométrie.

L'examen des propriétés magnétiques nous permet d'affirmer que nous ne sommes pas en présence de Cr^V, en effet la constante de Curie rapportée à un atome de chrome est de 0,66 donc éloignée de celle de Cr V(0,37). Comme pour la première phase, nous avons observé qu'en mettant le composé $Cr_2O_{4,87}$ au contact d'eau ammoniacale, il se transformait en donnant un précipité de $Cr(OH)_3$ et une solution de chromate d'où l'hypothèse suivant laquelle cette deuxième phase pouvait être représentée par une formule du type x CrO_3 y Cr_2O_3 : l'analyse chimique nous a donné 0,623 CrO_3 0,188 Cr_2O_3. La constante de Curie qui caractériserait un tel composé peut être calculée, en effet : Cr^{+3} a une constante de Curie de 1,87, Cr^{+6} présent sous forme de CrO_3 a une constante de Curie nulle, étant donné l'additivité des constantes de Curie, on peut écrire pour ce composé :

$$C = 0,376 \times 1,87 = 0,70$$

Il y a bon accord entre cette hypothèse et les résultats expérimentaux. Quelle est la nature de cette phase $Cr_2O_{4,87}$? L'analyse thermique différentielle montre que sa décomposition en Cr_2O_3 est une réaction fortement endothermique. Elle provient d'une phase qui serait le bichromate de chrome et à la suite d'une transformation accompagnée d'une très légère exothermicité. Nous avons pensé comparer ces faits avec ceux qui ont été constatés pour les bichromates alcalinoterreux (28) qui se décomposent en formant les chromates puis les chromites : le passage du bichromate au chromate est une réaction faiblement endothermique alors qu'une forte absorption de chaleur accompagne le passage du chromate au chromite.

Dans le cas présent, il ne peut s'agir du chromate de chrome $Cr_2(CrO_4)_3$ dont le rapport O/Cr est de 2,40 et la constante de Curie de 0,75 alors que les valeurs expérimentales sont respectivement de $2,43_5$ et 0,66.

Hirota et Kubota (15) ont obtenu "Cr_2O_5" sous haute pression d'oxygène ; l'étude magnétique donne une constante de Curie de $8,44.10^{-3}$ UEM/g-degré soit $\frac{8,44 \times 10^{-3} \times 180,8}{2} = 0,76$ si nous rapportons la constante de Curie à un atome de chrome d'après les données de l'analyse obtenue par ces auteurs et qui correspond à une composition globale $Cr_2O_{4,82} = 180,8$.

Cette composition $Cr_2O_{4,82}$ est voisine de Cr_5O_{12} et non de Cr_2O_5, ce qui montre que le produit obtenu serait le chromate de chrome $Cr_2(CrO_4)_3$. La constante de Curie expérimentale semble appuyer cette hypothèse ; en effet $Cr_2(CrO_4)_3$ doit présenter théoriquement une constante de Curie de 0,75 par at/Cr. et l'expérience donne 0,76. Il y a donc excellent accord entre l'expérience et l'hypothèse posée ce qui laisse supposer que le composé obtenu ne serait pas Cr_2O_5 mais bien le chromate de chrome.

Le produit obtenu au cours de notre étude de la deuxième étape de décomposition de CrO_3 ne peut, comme nous l'avons vu précédemment, être assimilé au chromate de chrome. Sa composition correspond à un rapport :

$$\frac{Cr^{+6}}{Cr^{+3}} = \frac{0,623}{0,376} \simeq 5/3$$

$Cr_2O_{4,87}$ peut se représenter par la formule $10\ CrO_3\ 3\ Cr_2O_3$

Le passage de $Cr_2O_{5,23}$ à $Cr_2O_{4,87}$ s'exprimerait par l'équation

$$2\ [6\ CrO_3\ Cr_2O_3] \longrightarrow 10\ CrO_3\ 3\ Cr_2O_3 + 3/2\ O_2$$

Le tableau suivant montre la difficulté qu'il y a de trouver une représentation exacte de $Cr_2O_{4,87}$ en comparant les caractéristiques de $Cr_2O_{4,87}$ avec des phases de composition voisine.

Tableau 10

Caractéristiques.	$Cr_2O_{4,87}$	$Cr_2(CrO_4)_3$	$3\ Cr_2O_3\ 10\ CrO_3$	$2\ Cr_2O_3\ 7\ CrO_3$
O/Cr	2,43	2,40	2,43	2,45
$\frac{Cr^{+6}}{Cr^{+3}}$	1,66	1,5	1,66	1,75
C_{Curie}	0,66	0,75	0,70	0,68

Conclusion

Cette deuxième étape de la décomposition de CrO_3 nous a conduit à étudier un composé qui ne peut être considéré comme renfermant du chrome V mais se présente comme ayant des propriétés qui justifient très bien notre hypothèse suivant laquelle il peut être représenté par une formule générale du type $x\ CrO_3\ y\ Cr_2O_3$.

III - ETUDE DU DERNIER STADE DE DECOMPOSITION

1/ **Etude thermique**

Nous avons vu que la préparation de la seconde phase s'effectue dans les meilleures conditions en portant $Cr_2O_{5,23}$ à la température fixe de 385° C et en suivant l'évolution à la thermobalance. Si la température de 385° C est maintenue, la phase $Cr_2O_{4,87}$ continue d'évoluer en perdant de l'oxygène pour atteindre Cr_2O_3.

La courbe de thermobalance de la figure 2 montre qu'à partir de 458° C la décomposition commence à devenir importante, la vitesse maximum de décomposition est obtenue à 465° C, l'évolution se termine vers 480° C. Au cours de cette transformation apparaît le bioxyde CrO_2 qui est présent constamment à des teneurs de l'ordre de 2 à 3 % en poids ; ce fait explique pourquoi son apparition n'est mise en évidence ni à la thermobalance, ni à l'analyse thermique différentielle. Le produit obtenu à 480° C est un oxyde de chrome vert sale qui, soumis à l'action d'un aimant montre que du CrO_2 est encore présent.

L'analyse thermique différentielle indique que cette dernière transformation est accompagnée d'un phénomène endothermique important.

2/ **Etude structurale**

Les diagrammes de rayons X permettent de suivre le passage de $Cr_2O_{4,87}$ à Cr_2O_3 en montrant l'apparition des traces de CrO_2 formé, mais mal cristallisé.

IV - ETUDE DE CrO_2

1/ **Préparation**

Lors de la décomposition de CrO_3 l'oxyde CrO_2 n'apparaît qu'au cours du dernier stade de la décomposition et encore à une teneur très faible. De façon à compléter notre étude des oxydes de chrome nous avons voulu préparer du bioxyde CrO_2 dans le plus grand état de pureté possible.

Nous nous sommes basés pour cette préparation sur la propriété que possèdent le chrome et le manganèse de former un hydrate défini à une molécule d'eau soit $Cr_2O_3\ H_2O$ ou Cr OOH analogue à Mn OOH (29). Or, en chauffant à l'air Mn OOH, il se transforme rapidement en MnO_2 et nous avons pensé qu'il en serait peut-être de même pour CrOOH.

Nous avons préparé CrOOH à partir d'hydroxyde de chrome fraîchement précipité et porté à 450° C sous pression de vapeur d'eau à 250 atmosphères, après trois ou quatre heures CrOOH est formé. C'est un produit brun clair bien cristallisé. La déshydratation de CrOOH fut étudiée à la thermobalance en atmosphère contrôlée soit sous azote ou oxygène, les courbes de la figure 12 nous montrent les résultats obtenus.

La déshydratation de CrOOH sous courant d'azote conduit directement à Cr_2O_3 vert. Par contre, si la déshydratation s'effectue dans l'oxygène, la courbe thermopondérale (fig. 12b) indique que la déshydratation est accompagnée d'oxydation, ce qui se traduit par un changement de pente qui coïncide avec l'apparition de CrO_2. Cette méthode nous a permis d'obtenir du CrO_2 de bonne pureté en portant l'hydrate CrOOH à la température fixe

de 360°C environ pendant trois heures dans un courant d'oxygène. L'oxyde CrO_2 obtenu est stable jusque 500°C environ. L'analyse thermomagnétique effectuée sur CrO_2 préparé par cette méthode nous donne un point de Curie à 119°C ± 3°C.

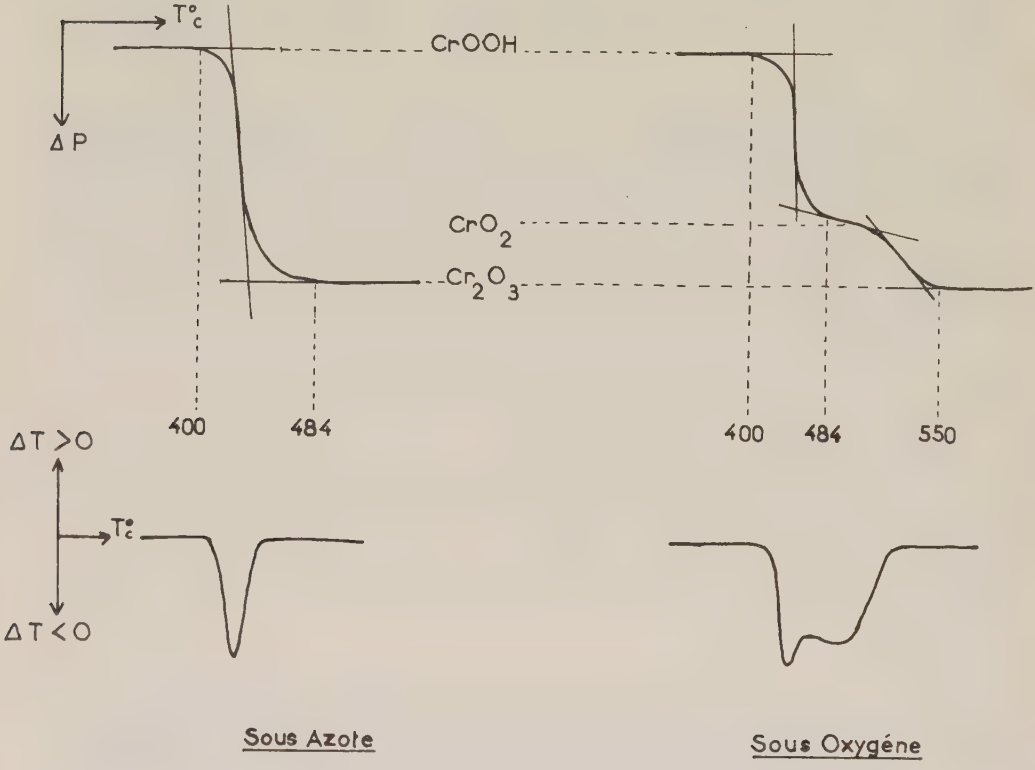


Figure 12 : Déshydratation de CrOOH

2/ **Etude structurale**

Tableau 11

Diagramme de CrO_2 (anticathode de Chrome)

θ grades	d (Å)	h. k. l.
23,794	3,135	110
31,146	2,436	101
36,032	2,135	111
49,287	1,637	211
52,193	1,566	220
57,430	1,459	002

Nous avons trouvé comme paramètres de CrO_2

$$a = 4,434 \text{ Å}$$

$$c = 2,915 \text{ Å}$$

Michel et Bénard (32) avaient obtenu a = 4,11 Å, c = 2,86 Å Cloud, Schreiber et Babcock (33) a partir d'un monocristal de CrO_2 ont obtenu :

$$a = 4,4218 \text{ Å}$$

$$c = 2,9182 \text{ Å}$$

V - ETUDE MAGNETIQUE DES ETATS + 4 ET + 5 DU CHROME

Comme dans cette étude, nous faisons jouer un rôle décisif à la constante de Curie du chrome, nous avons voulu contrôler nos affirmations en étudiant les propriétés magnétiques du chrome à l'état + 5 et + 4 dans les hypochromates de baryum $Ba_3(Cr^{V}O_4)_2$ et $Ba_2\ Cr^{IV}O_4$ qui se préparent facilement et se prêtent bien à ce contrôle.

1/ $Ba_3(Cr^{V}O_4)_2$

La préparation de cet hypochromate de baryum s'effectue facilement à 1 000° C sous courant d'azote suivant la réaction :

$$2\ Ba\ CrO_4 + Ba\ CO_3 \xrightarrow{N_2} Ba_3(CrO_4)_2 + CO_2 + 1/2\ O_2$$

Il se forme un produit vert foncé bien cristallisé isomorphe de $Ba_3(PO_4)_2$.

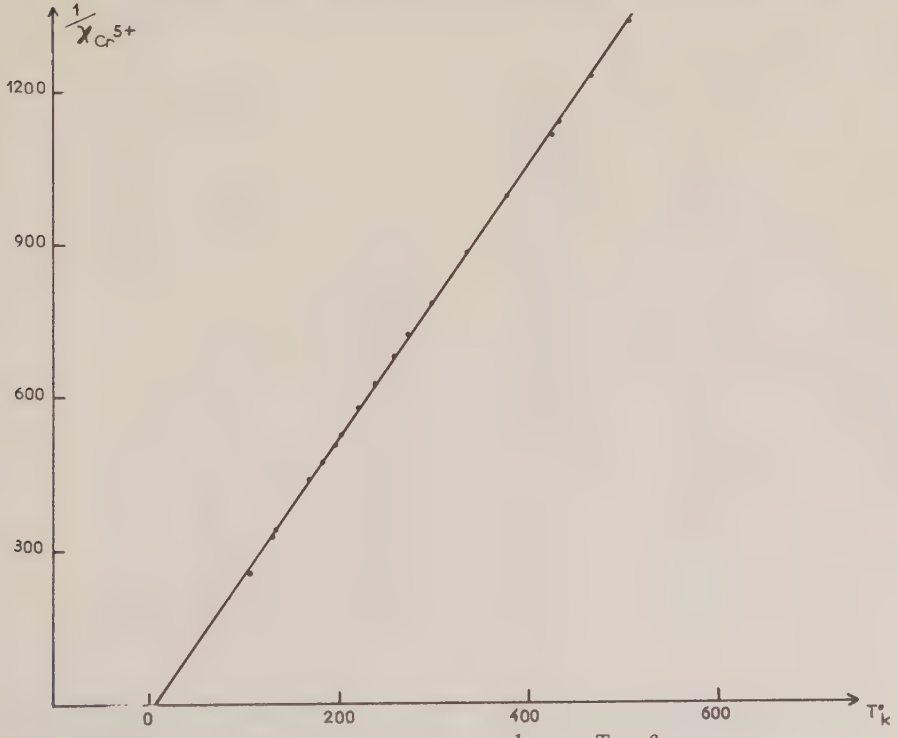


Figure 13 : $Ba_3(CrO_4)_2 \frac{1}{\chi_{Cr^{5+}}} = \frac{T - 6}{0,37}$

Le tableau suivant et la figure 13 résument les résultats de l'étude magnétique. Les valeurs expérimentales doivent être corrigées du diamagnétisme propre aux atomes présents dans l'hypochromate. Cette correction diamagnétique apportée est calculée à partir des valeurs admises pour $(CrO_4)^{3-}$ et Ba^{2+}

$$\chi^D_{(CrO_4)^{3-}} = -40.10^{-6} \qquad \chi^D_{Ba^{2+}} = -13.10^{-6}$$

$$\chi^D_{Ba_3(CrO_4)_2} = 2 \times -40.10^{-6} + 3 \times -13.10^{-6} = -120.10^{-6}$$

soit une correction de -60.10^{-6} par atome de chrome. La courbe $\frac{1}{\chi} = f(T)$ définie par les valeurs expérimentales corrigées du diamagnétisme montre que la constante de Curie par atome de chrome est de $0,37_2$ avec $\theta_c = +6°K$. L'hypochromate de baryum suit parfaitement la loi de Curie Weiss et la fonction $\frac{1}{\chi} = \frac{T - 6}{0,37}$ représente très bien ces variations.

Ainsi le chrome dans l'hypochromate de baryum possède bien l'état d'oxydation + 5 et la constante de Curie expérimentale $(0,37_2)$ est en excellent accord avec la constante de Curie théorique (0,37).

Tableau 12

Etude magnétique de $Ba_3 (CrO_4)^2$

T°K	$\chi_{1\ Cr^V}$	$\frac{1}{\chi_{1\ Cr^V}}$	$\frac{1}{\chi_{1\ Cr^V}}$ corrigé
105	3 851	260	255
123	3 182	314	308
129	3 006	333	326
153	2 478	403	394
168	2 214	452	439
181	2 055	487	473
194	1 915	522	506
201	1 844	542	525
216	1 668	599	578
218,5	1 658	603	582
235,5	1 545	647	623
255	1 404	712	683
272	1 316	760	726
294	1 214	824	785
331	1 066	838	888
376	940	1 064	1 000
433	816	1 225	1 141
465	753	1 328	1 230
506	700	1 428	1 316

2/ **Ba_2CrO_4**

Ba_2CrO_4 est un composé bien défini facile à préparer à l'état pur et dans lequel le chrome se trouve à l'état + 4. Sa préparation signalée par

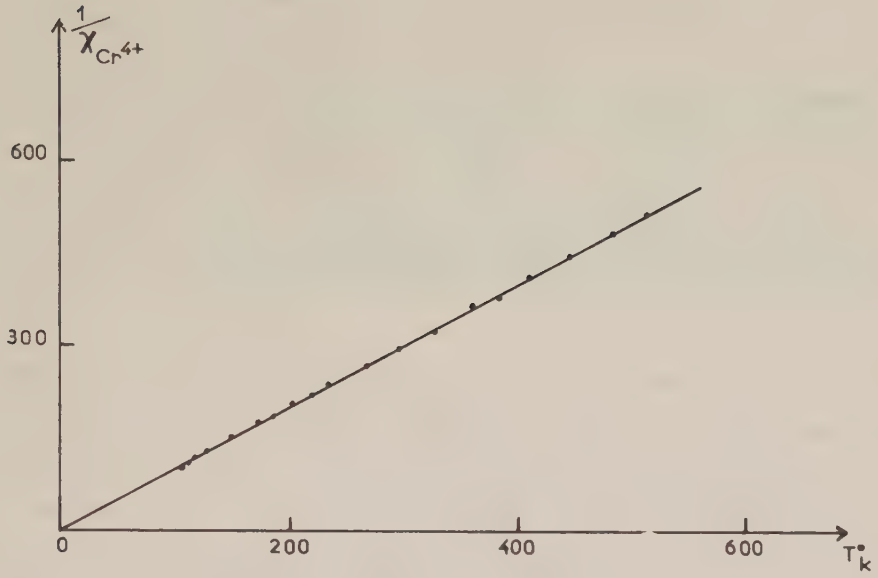


Figure 14 : $Ba_2\ CrO_4\ \frac{1}{\chi_{Cr^{4+}}} = \frac{T}{0,99}$

Tableau 13

Etude magnétique de $Ba_2\ CrO_4$

T° K	$\chi_{1\ Cr^{IV}}$	$\frac{1}{\chi_{1\ Cr^{IV}}}$	$\frac{1}{\chi_{1\ Cr^{IV}}}$ corrigé
105	9716	103	102
110	9155	109	108
116	8370	119	118
129	7332	136	135
148	6266	160	157,7
170	5481	182	180
183	5116	195	192
200	4667	214	211
216	4331	231	227
232	4022	248	244
250	3714	269	264
265	3545	282	276
294	3214	311	304
324	2951	339	330
356	2639	379	368
380	2539	394	382
406	2349	425	412
440	2145	466	450
480	1976	506	487
508	1853	539	518

Scholder (4) s'effectue à partir du chromate de baryum suivant la réaction

$$BaCrO_4 + Cr_2O_3 + 5\ Ba(OH)_2 \longrightarrow 3\ Ba_2CrO_4 + 5\ H_2O$$

en effectuant cette réaction à 800-900° C sous courant d'hydrogène l'on obtient un produit vert isomorphe de $Ba_2\ TiO_4$ et très bien cristallisé.

L'étude paramagnétique nous conduit à une constante de Curie de 0,99 θ_c = O°K. Le tableau 13 et la figure 14 résument nos résultats.

Nous voyons que dans ce composé le chrome s'y trouve présent à l'état + 4 car la constante de Curie expérimentale est voisine de la constante de Curie théorique attendue, qui dans le cas du chrome + 4 possédant deux électrons célibataires est calculée comme devant être de 1.

Conclusions

Les deux composés qui apparaissent par décomposition de CrO_3 avant que ne soit atteint le stade Cr_2O_3, ne renferment pas de chrome V mais peuvent être représentés par une formule générale du type x CrO_3 y Cr_2O_3.

La formule de ces composés est déduite des résultats de leur analyse ; valeur des rapports O/Cr et $\frac{Cr^{+6}}{Cr^{+3}}$. La première phase se représente par 6 CrO_3 Cr_2O_3, elle correspond au bichromate de chrome. La constante de Curie théorique de 0,47 est proche de la valeur expérimentale (0,51). Il subsiste cependant un doute sur la formule à attribuer à cette première phase, car d'autres valeurs de x et y conviennent aussi, nous conduisant à d'autres formules qui s'accordent bien avec les résultats de l'analyse ainsi qu'avec les valeurs des constantes de Curie données par l'étude magnétique.

La deuxième phase ne peut être considérée comme étant le chromate de chrome, mais se trouve représentée par 10 CrO_3 3 Cr_2O_3. Ces composés sont donc plutôt à considérer comme des polychromates. Le produit de départ CrO_3 est un composé macromoléculaire (30) les oxygènes forment des tétraèdres déformés au centre desquels se placent les atomes de chrome et ces tétraèdres constituent des chaînes linéaires de motif $\left[\begin{matrix} & O & \\ & \uparrow & \\ - & Cr & - O - \\ & \downarrow & \\ & O & \end{matrix} \right]$. Ces chaînes sont liées entre elles par des forces du type Van der Waals. Cette structure moléculaire explique le bas point de fusion de CrO_3. La première phase se forme en milieu fondu à partir de CrO_3 dont les liasions entre chaînes ont été rompues et où les chaînes linéaires de CrO_3 qui sont infinies dans l'état solide, ont certainement donné des chaînes plus courtes. Il est donc logique de supposer que la première phase obtenue pourrait être une macromolécules linéaire formée de motifs CrO_3 et dont les extrémités sont bloqués par des Cr^{+3}. La première transformation peut alors être représentée par une réaction du type

$$n\ (CrO_3) \longrightarrow O = Cr - O \left[\begin{matrix} & O & \\ & \uparrow & \\ & Cr & - O \\ & \downarrow & \\ & O & \end{matrix} \right]^{n-2} - Cr = O + 3/2\ O^2$$

Cette première phase peut être considérée comme un polychromate, macromolécule linéaire qui, par chauffage évoluerait vers un autre polychromate à chaînes certainement plus courtes pour finalement aboutir au

cours d'une troisième transformation à une rupture complète des chaînes et donner le Cr_2O_3 final.

Cette hypothèse permet d'expliquer les résultats d'analyses, les propriétés magnétiques et les résultats de l'analyse thermique différentielle, en effet, l'anomalie endothermique observée lors de la troisième transformation serait due à l'absorption de chaleur nécessaire pour effectuer la rupture des chaînes de CrO_3.

Cette étude nous a ainsi permis de mieux connaître et préciser la composition des phases $Cr_2O_{5,23}$ et $Cr_2O_{4,87}$ et pouvoir affirmer qu'elles ne renferment pas de chrome V. Ces deux composés sont plutôt à considérer comme deux macromolécules linéaires formées de motifs CrO_3 bloquées aux extrémités par des Cr^{+3}.

CHAPITRE III

INFLUENCE D'OXYDES ÉTRANGERS SUR LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE CrO_3

La décomposition de CrO_3 est, nous venons de le voir, très rapide : les phases auxquelles il donne naissance sont elles-mêmes très instables. Nous avons examiné l'influence de divers oxydes sur les transformations de CrO_3 dans le dessein de modérer la décomposition de CrO_3 et favoriser peut-être ainsi l'apparition de Cr_2O_5.

Nous avons porté notre choix, en premier lieu sur les oxydes MO_3 dérivant des métaux voisins du chrome à savoir le molybdène et le tungstène. Les oxydes MoO_3 et WO_3 devraient pouvoir donner avec CrO_3 des solutions solides de substitution et modifier ainsi son évolution thermique ou agir comme "dispersant" lors de la décomposition. Pour différencier les deux mécanismes possibles d'intervention de ces oxydes : solution solide ou action de surface, nous avons ensuite envisagé les modifications apportées à l'évolution de CrO_3, par des oxydes calcinés et présentant une surface importante, à savoir la silice et l'alumine. Des métaux se présentant sous l'état M^{3+} pouvaient avoir aussi une influence sur la formation des phases intermédiaires : nous avons soumis aux expériences l'action de Fe^{3+}, Al^{3+} et même Cr^{3+}.

Enfin l'oxyde CrO_2 très instable avait intérêt à être stabilisé afin de pouvoir étudier dans un long domaine de température ses propriétés magnétiques au-dessus du point de Curie. C'est dans ce but que des essais ont été menés avec MnO_2.

Ces différentes tentatives et leurs résultats ont été relatées dans ce chapitre.

I - INFLUENCE DE Cr_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3 SUR L'EVOLUTION DE CrO_3

La décomposition thermique de CrO_3 nous a montré que les deux composés $Cr_2O_{5,23}$ et $Cr_2O_{4,87}$ étaient des macromolécules de formule dualistique $m\,CrO_3$, $n\,Cr_2O_3$. La question se posait de savoir si ces composés pouvaient être préparés directement par action de CrO_3 et Cr_2O_3 à une température inférieure à celle du début de décomposition de CrO_3, c'est-à-dire 260°C et quelle pourrait être l'influence de Fe^{3+} et Al^{3+}.

1/ Essai de préparation de $Cr_2O_{5,23}$ et $Cr_2O_{4,87}$ à partir de CrO_3 et Cr_2O_3.

La première phase obtenue par décomposition thermique de CrO_3 a été identifiée au bichromate de Cr^{III} : $Cr_2(Cr_2O_7)_3$ soit 6 CrO_3 Cr_2O_3 Nous avons

tenté de préparer ce composé à partir de CrO_3 et Cr_2O_3 mélangés en proportions convenables de façon à obtenir un rapport $\frac{Cr^{+6}}{Cr^{+3}} = 3$.

L'hydroxyde de chrome est obtenu par précipitation par l'ammoniaque d'une solution de $CrCl_3$, et ensuite séché à l'étuve à 100°C. Le mélange 6 CrO_3 Cr_2O_3 est porté à la température de 210°C pour obtenir la fusion de CrO_3 : après plusieurs recuits et broyages successifs, il s'est formé un produit homogène. Après recuit à 230°C pendant 24 heures, ce composé présente un diagramme X identique à celui de $Cr_2O_{5,23}$ (bichromate de Cr^{III}). Il est ainsi possible d'obtenir ce composé par réaction directe de CrO_3 et $Cr(OH)_3$. L'étude magnétique conduit à une constante de Curie qui est celle qui caractérise la première phase obtenue par décomposition de CrO_3. La synthèse directe de ce composé montre qu'il n'y a pas d'échange de valence et que le chrome garde les états + 3 et + 6.

Nous avons essayé de préparer le second composé : $Cr_2O_{4,87}$ dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en préparant un mélange de CrO_3 et Cr_2O_3 tel que l'on ait $\frac{Cr^{+6}}{Cr^{+3}} = 5/3$. Après homogénéisation à 200°C par fusion et broyages successifs, le produit est porté à 250°C pendant 24 heures. Il a été impossible de caractériser la formation de $Cr_2O_{4,87}$, la température de recuit étant certainement trop basse. Nous ne pouvions effectuer une préparation à une température plus élevée car il fallait rester à une température inférieure à celle du début de décomposition de CrO_3, c'est-à-dire à 260°C environ.

2/ **Essais de substitution de Cr^{III} par Fe^{III} et Al^{III} .**

Dans ces expériences, nous avons essayé de remplacer en partie ou en totalité le chrome à l'état + 3 par Al^{+3} ou Fe^{+3} en espérant former des composés tels que 6 CrO_3 (1 - x) Cr_2O_3 x Al_2O_3

6 CrO_3 (1 - y) Cr_2O_3 y Fe_2O_3

Si cette substitution est possible jusque x = 1 et y = 1, Cr^{+3} est remplacé totalement par Fe^{+3} et Al^{+3} : les phases qu'on obtiendrait ainsi seraient le bichromate de fer et le bichromate d'aluminium. La bibliographie ne fournit aucune indication précise sur ces bichromates. Quelques composés de formule globale m CrO_3 Fe_2O_3 et n CrO_3 Al_2O_3 sont signalés comme des composés mal définis, amorphes et hygroscopiques (34).

Nous avons fait réagir sur CrO_3 des hydroxydes de fer et d'aluminium précipités et séchés à basse température : ces oxydes doivent en effet être dans un état de réactivité le plus grand possible, mais le fait qu'ils contiennent toujours de l'eau entraîne de grosses difficultés de préparation.

a/ Essais de substitution par Al^{3+}

a/ Essai par voie sèche

L'hydrate Al $(OH)_3$ est préparé par précipitation par l'ammoniaque à partir des solutions de $AlCl_3$. Après plusieurs lavages le produit est séché à l'étuve à 100° - 110°C. La teneur en eau résiduelle est déterminée par calcination à 1200° C. Le mélange CrO_3 - alumine est homogénéisé par chauffage à 200° C ; après plusieurs recuits entrecoupés de broyages, le produit semble homogène. L'évolution thermique du composé est suivie à la

thermobalance avec contrôle des phases intermédiaires aux rayons X. Le produit préparé par mélange de 6 CrO_3 et Al_2O_3 après recuit à 200°C, donne un diagramme X identique à celui de CrO_3 pur. La courbe thermogravimétrique montre une évolution identique à celle de CrO_3 pur à laquelle serait superposé un départ progressif d'eau. Il se forme deux phases dont les diagrammes X sont identiques à ceux de $Cr_2O_{5,23}$ et $Cr_2O_{4,87}$. Quel que soit le pourcentage moléculaire de Al_2O_3, les résultats sont identiques. Ils montrent qu'aucune réaction n'a eu lieu et que le produit après chauffage d'homogénéisation à 200°C comprend les deux phases initiales : CrO_3 pur et alumine hydratée.

b/ Essai par voie humide

Nous avons porté à l'ébullition une solution aqueuse de CrO_3 dans laquelle fut introduit le gel d'alumine en proportions telles que le rapport $\frac{Cr^{+6}}{Cr^{+3}}$ soit de trois.

La dissolution de l'alumine est rapide et complète. Après concentration par ébullition prolongée, la solution est refroidie puis placée dans un dessicateur sous vide en présence de $Ca\ Cl_2$. Cette solution est très visqueuse ; après une semaine aucun début de cristallisation ne fut observé. Nous avons alors continué la déshydratation sous vide en présence de P_2O_5 et obtenu une masse noirâtre très hygroscopique, aucune raie de diffraction n'apparaît à l'examen par rayon X. Le recuit à 200°C de ce produit conduit à un composé mal cristallisé. Une analyse thermopondérale montre une évolution très complexe due au départ concomitant d'eau et d'oxygène. La présence de $Al(OH)_3$, quel que soit le mode de préparation et le pourcentage moléculaire, ne modifie nullement le processus de décomposition de CrO_3, les deux phases obtenues avec CrO_3 pur se retrouvent avec les mêmes propriétés.

Le bichromate d'aluminium ne semble pas exister : du moins aucun de nos essais n'a été couronné de succès.

b/ Essai de substitution par Fe^{3+}

a/ Essai par voie sèche

Le mélange en proportions convenables de CrO_3 et Fe_2O_3 porté à 200°C puis refroidi et broyé plusieurs fois pour homogénéiser le produit, est étudié à la thermobalance. La courbe thermopondérale obtenue nous montre que les variations de poids en fonction de la température sont identiques à celles observées lors de la décomposition de CrO_3 et ceci quel que soit le pourcentage moléculaire de Fe_2O_3.

b/ Essai par voie humide

En dissolvant l'hydroxyde de fer dans une solution aqueuse de CrO_3 portée à l'ébullition et en évaporant la solution jusqu'à l'obtention d'une concentration suffisante, nous n'avons jamais observé de cristallisation. Il a fallu dessécher la solution sur P_2O_5 sous vide pour obtenir une masse noirâtre très hygroscopique qui, aux rayons X, donne un diagramme très complexe n'ayant aucune parenté avec celui de CrO_3, ni avec celui de $Cr_2O_{5,23}$, ni avec celui de Cr_2O_3 ou Fe_2O_3. L'étude thermopondérale de ce composé montre une évolution complexe avec départ d'eau et d'oxygène. Il ne nous a pas semblé possible d'obtenir un composé pur bien défini de composition globale voisine de celle qu'aurait le bichromate de fer, le produit obtenu étant à considérer comme un mélange.

Ces expériences quoique négatives nous montrent que le chrome + 3 ne peut être remplacé par Fe^{+3}, ni par Al^{+3} et que dans les conditions envisagées aucune substitution ne peut être observée. Ce mode opératoire ne nous a pas permis d'obtenir des composés à compositions voisines de celles qu'auraient les bichromates de chrome et d'aluminium. De plus, nous pouvons conclure que Fe_2O_3 et Al_2O_3 ne jouent pas vis-à-vis de CrO_3 de rôle de catalyseur, car ils n'apportent aucune modification au mode de décomposition de CrO_3, ni de variation des zones de stabilité des phases intermédiaires.

II - INFLUENCE DE MoO_3 et WO_3 SUR L'EVOLUTION DE CrO_3

Etant donné la composition des phases intermédiaires obtenues par décomposition thermique de CrO_3, nous pouvions envisager la substitution progressive de CrO_3 dans ces phases par différents oxydes analogues tels que MoO_3 ou WO_3.

La stabilité de ces deux oxydes est très différente de celle de CrO_3 car leurs oxydes inférieurs ne peuvent être obtenus que par action de l'hydrogène. MoO_3 et WO_3 sont stables par chauffage à l'air dans la zone de température où s'effectue la décomposition de CrO_3 en Cr_2O_3. Il était intéressant de voir l'influence de WO_3 et MoO_3 sur la décomposition de CrO_3 et de déterminer si ces oxydes pouvaient se substituer au CrO_3 présent dans $Cr_2O_{5,23}$ et $Cr_2O_{4,87}$ ou s'ils pouvaient jouer un rôle de support inerte venant ainsi modifier ou non la cinétique de décomposition de CrO_3.

a/ Influence de MoO_3

Nous avons étudié l'évolution de CrO_3 mélangé à MoO_3 à des teneurs s'étendant de 5 à 50 % moléculaire de MoO_3. Ces mélanges étudiés à la thermobalance montrent que MoO_3 a une influence, variable avec la teneur, sur la stabilité thermique de CrO_3. La décomposition de CrO_3 débute à température d'autant plus basse que le pourcentage de MoO_3 est plus élevé. La décomposition qui pour CrO_3 pur débute à 270° C s'annonce à 220° C pour un mélange à 50 % moléculaire. Le composé $Cr_2O_{5,23}$ est obtenu à température plus basse. L'analyse et l'étude magnétique montrent que ce composé est bien $Cr_2O_{5,23}$ et qu'il possède des propriétés identiques à celles décrites pour la phase obtenue à partir de CrO_3 pur. Le contrôle de cette phase aux rayons X est impossible, en effet tous les mélanges même aux plus faibles teneurs en MoO_3(5 %) ne donnent plus aux rayons X que le diagramme de MoO_3 et ceci quelle que soit la température de recuit à condition qu'elle reste inférieure à celle d'apparition de Cr_2O_3 ; ceci laisse supposer qu'une substitution partielle de Cr^{+6} par Mo^{+6} s'effectue et empêche toute cristallisation des produits intermédiaires. La figure 15 indique que le palier de stabilité de cette première phase s'étend sur un domaine de température bien plus restreint que celui de la phase obtenue avec CrO_3 pur. Lorsque la température continue de s'élever, l'évolution se poursuit et $Cr_2O_{4,87}$ apparaît. Le palier de stabilité de cette seconde phase préparée à partir de CrO_3 est très court et revêt l'aspect d'un point d'inflexion à tangente horizontale. En présence de 50 % de MoO_3, le palier de stabilité devient très étendu et la figure 15 nous permet de suivre l'augmentation de la longueur de ce palier en fonction de la teneur du mélange en MoO_3. Nous voyons que la température maximum de stabilité de $Cr_2O_{4,87}$ est relevée.

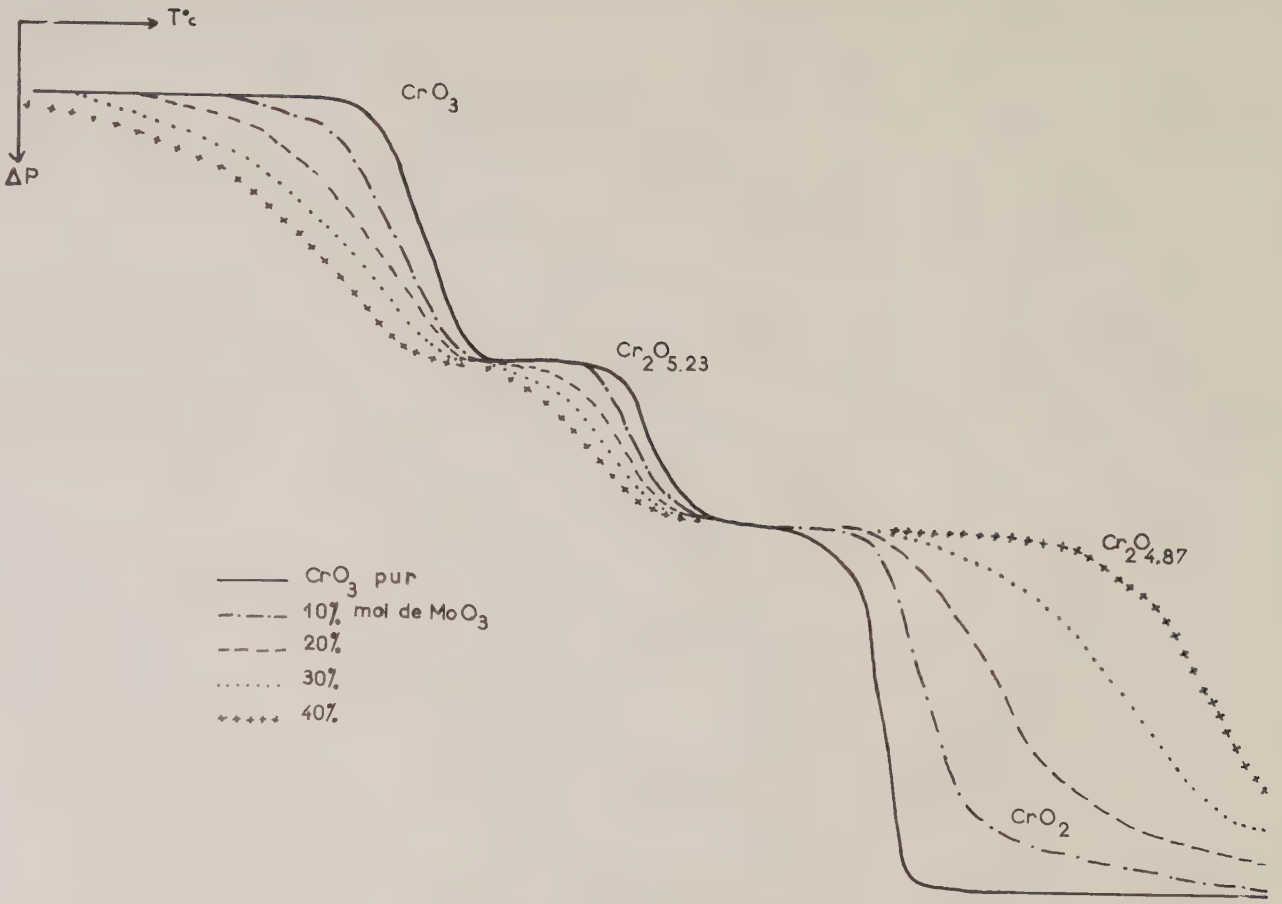


Figure 15 : CrO_3 - MoO_3

L'analyse et l'étude magnétique effectuées sur cette seconde phase montrent que sa composition et ses propriétés sont bien les mêmes que celles de $Cr_2O_{4,87}$.

Quand la température s'élève, cette phase évolue, non plus directement vers Cr_2O_3 comme dans le cas de CrO_3 pur, mais il apparaît une troisième phase. L'étude thermopondérale des mélanges CrO_3 MoO_3 en pourcentages croissants de MoO_3 permet de suivre l'apparition de quantités de plus en plus importantes de cette troisième phase. Cette phase de couleur noire s'est révélée magnétique, l'étude thermomagnétique indique un point de Curie à 116°C ± 3°C, c'est le bioxyde CrO_2. Malheureusement la présence de MoO_3 semble s'opposer à la cristallisation des phases intermédiaires si bien que les rayons X ne révèlent que MoO_3. Il est impossible de dire si une substitution partielle de Cr^{+6} par Mo^{+6} a eu lieu ; mais il est certain que la présence de MoO_3 vient destabiliser le premier composé $Cr_2O_{5,23}$, augmenter la zone de stabilité de $Cr_2O_{4,87}$ et favoriser l'apparition de CrO_2.

b/ Influence de WO_3

Nous avons préparé des mélanges CrO_3 et WO_3 à des teneurs allant de 5 à 70 % moléculaire de WO_3. Après plusieurs recuits à 200° suivis de broyages, le produit qui semble homogène est étudié aux rayons X : les diagrammes ne révèlent que la présence de WO_3 et ceci quelle que soit la teneur en WO_3 et la température de recuit du mélange, seule l'apparition de Cr_2O_3 est mise en évidence quand la température de recuit atteint 500°C.

La figure 16 représente les courbes thermopondérales obtenues pour différentes teneurs en WO_3. L'oxyde WO_3 à des teneurs allant de 5 à 40 %, prolonge le palier de stabilité de la phase $Cr_2O_{5,23}$ jusque 400°C, mais la température de début de décomposition de CrO_3 ne varie pas. L'analyse et l'étude magnétique montrent que le pourcentage de WO_3 n'a pas d'action sur les propriétés de la première phase obtenue ainsi que sur sa composition qui se trouve être $Cr_2O_{5,23}$. La figure 16 nous montre en outre que la phase $Cr_2O_{4,87}$ tend à disparaître lorsque le pourcentage de WO_3 augmente : pour une teneur en WO_3 de 40 % environ, il n'y a plus formation de cette seconde phase. A température plus élevée, apparaît un nouveau composé dont la teneur est d'autant plus importante que le pourcentage de WO_3 employé est grand et ceci jusque 30 % environ de WO_3. Cette phase est du CrO_2 : l'analyse thermomagnétique situe son point de Curie à 119°C ± 3°C.

Ces essais établissent que l'oxyde WO_3 augmente légèrement la stabilité de $Cr_2O_{5,23}$, destabilise la seconde phase $Cr_2O_{4,87}$ et favorise la formation de CrO_2.

Cette étude de la décomposition de CrO_3 en présence de trioxydes tels que MoO_3 ou WO_3 a montré que ces additions influent sur l'évolution thermique de CrO_3, mais il n'est pas possible de dire si une substitution était réalisable ou non. Nous pouvons cependant affirmer que ces oxydes n'interviennent pas simplement en jouant un rôle de support mais que leur action est liée à une substitution partielle de CrO_3. Cette substitution est probablement la cause de l'impossibilité de cristallisation des composés formés à température inférieure à celle d'obtention de Cr_2O_3, c'est-à-dire lorsque tout le CrO_3 présent s'est décomposé. Mo^{+6} et W^{+6} se placent dans la structure des trioxydes dans des sites octaédriques, cependant l'on signale dans les hétéropolyacides de molybdène et de tungstène la possibilité que Mo^{+6} et W^{+6} viennent se placer en position octaédrique et tétraédrique. Par contre Cr^{+6} ne se place qu'en

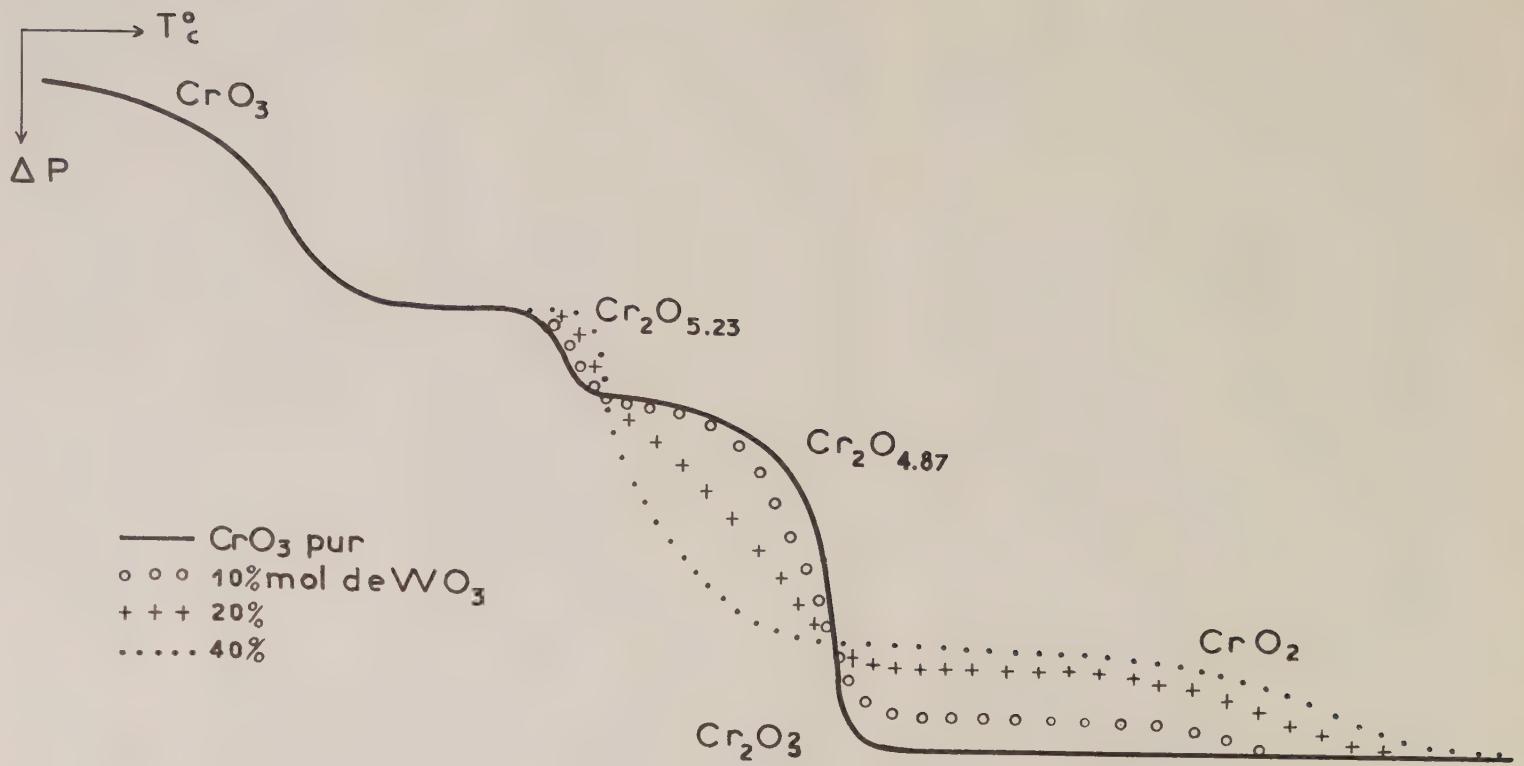


Figure 16 : CrO_3 - WO_3

position tétraédrique : ce serait là une des causes qui interdisent la formation d'hétéropolyacides dérivant de CrO_3 et expliquerait l'impossibilité de cristallisation en présence de WO_3 et MoO_3.

Le fait que l'influence de MoO_3 est différente de celle de WO_3 confirme que leurs actions ne peuvent être considérées uniquement comme celle d'un simple support et qu'il y a bien substitution.

La conclusion de ces expériences est que les oxydes MoO_3 et WO_3 ont une influence sur la décomposition de CrO_3 en se substituant partiellement et par effet catalytique. Nous ne pouvons considérer ces oxydes comme de vrais catalyseurs de formation de CrO_2, car leur action est liée à leur teneur dans l'échantillon étudié : il faut par exemple 25 à 30 % de WO_3 pour que $Cr_2O_{4,87}$ n'apparaisse plus et que la formation de CrO_2 soit maximum.

Il semble que l'oxyde Sb_2O_3 puisse jouer un rôle un peu analogue à celui de MoO_3 et WO_3. Swoboda, Arthur, Cox, Ingraham, Oppegard et Sadler ont établi que CrO_2 peut être préparé, à l'état pur, par décomposition de CrO_3 sous haute pression de vapeur d'eau (500-3 000 at) et à des températures allant de 400 à 525 °C, mais en présence de catalyseurs tels que Sb_2O_3, RuO_2 les conditions de préparation de CrO_2 sont plus abordables et ramenées à 300 °C et 50 atm (35) ceci pour des concentrations en catalyseur allant de 0,1 à 2 %.

M. Mazières (36) a préparé le bioxyde CrO_2 presque pur en portant vers 350-380 °C un mélange de CrO_3 et de 2 à 3 % de Sb_2O_3. L'oxyde Sb_2O_3 a, sur la décomposition de CrO_3, une action analogue à celle de WO_3 : il destabilise $Cr_2O_{4,87}$ et facilite l'apparition de CrO_2. L'oxyde Sb_2O_3 semble bien agir comme catalyseur de formation de CrO_2.

III - DECOMPOSITION DE CrO_3 SUR SUPPORT INERTE.

Pour mettre en évidence l'influence d'un oxyde agissant uniquement comme support, nous avons étudié la décomposition de CrO_3 en présence de composés qui ne pouvaient intervenir dans cette décomposition qu'en augmentant la surface de contact de CrO_3 avec l'atmosphère extérieure, c'est le cas de SiO_2 et Al_2O_3 calcinés à haute température.

L'homogénéisation fut réalisée en portant les mélanges de CrO_3 avec SiO_2 ou Al_2O_3 à plusieurs reprises à la température de fusion de CrO_3 avec broyages successifs.

- Evolution de CrO_3 supporté sur silice

Nous avons employé de la silice en poudre très fine portée au préalable vers 1 200 °C. Les méthodes thermiques et l'analyse nous ont montré que le processus de décomposition était identique à celui de CrO_3 pur et que les composés intermédiaires formés sont identiques en composition et diagramme X : aucune modification n'est apportée par la présence de ce support.

- Evolution de CrO_3 en présence d'alumine

Nous avons préparé l'alumine par précipitation par l'ammoniaque à partir d'une solution d'$AlCl_3$ et lavage. Le produit est séché à l'étuve à 100 °C : cette alumine présente une surface spécifique différente suivant les températures de recuit. Si ce gel d'alumine est porté à 600 °C environ, la

presque totalité de l'eau est éliminée, il s'est formé l'alumine γ cubique employée en catalyse pour sa grande surface spécifique. Si le recuit à lieu à 1 000 °C ou à une température supérieure, la forme α rhomboédrique stable apparaît. Nous avons étudié l'influence de ces deux formes d'alumine sur le mode de décomposition de CrO_3.

a/ Décomposition de CrO_3 supporté sur alumine γ

Nous avons trouvé dans la bibliographie des références sur la stabilité de CrO_3 supporté sur alumine γ (37). L'auteur n'a pu mettre en évidence la formation de composés semblables à ceux obtenus lors de la décomposition de CrO_3 pur. L'évolution de CrO_3 fut suivie en portant les mélanges Al_2O_3 γ CrO_3 à différentes températures fixes pendant une durée constante de 5 heures : les composés formés sont ensuite dosés. Il était intéressant de comparer ces résultats avec ceux auxquels nous sommes arrivés en étudiant l'évolution progressive à la thermobalance de CrO_3 supporté sur $Al_2O_3\gamma$.

L'étude thermopondérale des mélanges de CrO_3 et de Al_2O_3 γ en différents pourcentages fait ressortir que l'évolution thermique de CrO_3 n'est modifiée en aucune façon en ce qui concerne la nature des phases intermédiaires et leurs zones de stabilité. L'oxyde CrO_2 ne se forme pas.

b/ Décomposition de CrO_3 supporté sur Al_2O_3 α.

L'alumine α se comporte comme SiO_2, c'est-à-dire comme un inerte servant uniquement de support. L'évolution de CrO_3 s'effectue comme celle du produit pur.

Nous pouvons conclure que l'évolution de CrO_3 peut-être modifiée par l'addition d'oxydes. En présence de MoO_3, WO_3 et Sb_2O_3, l'oxyde CrO_2 apparaît et semble stabilisé. Il était tout indiqué d'essayer d'effectuer la décomposition de CrO_3 en présence de MnO_2 de façon à vérifier si dans ces conditions, l'oxyde CrO_2 se forme et s'il était possible aux températures employées d'obtenir des solutions solides CrO_2 MnO_2.

IV - DECOMPOSITION DE CrO_3 EN PRESENCE DE MnO_2

Des mélanges de CrO_3 et MnO_2 ont été préparés avec des pourcentages de MnO_2 allant de 5 à 50 %. L'homogénéisation est obtenue par recuit entrecoupé de broyage. L'étude des différentes préparations à la thermobalance nous a conduits à des résultats identiques à ceux représentés fig. 16.

La figure 17 représente les résultats de l'étude thermopondérale et thermique différentielle sur un mélange à 50 % de CrO_3 et MnO_2, pourcentage pour lequel la formation de CrO_2 est maximum.

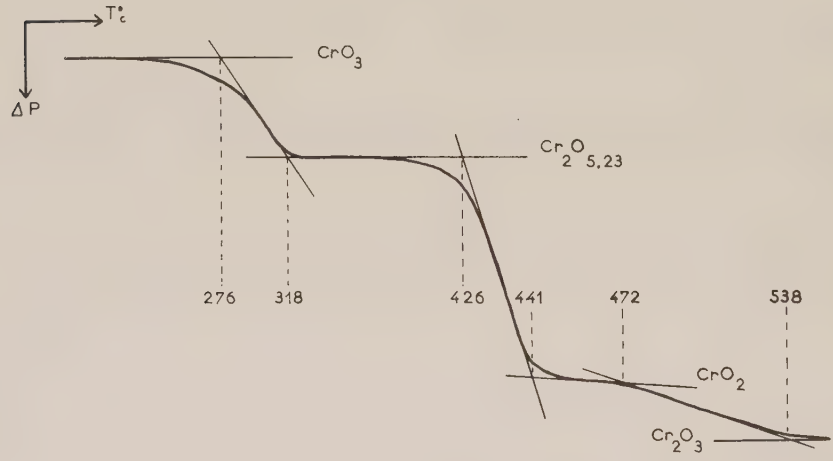
Nous voyons que l'influence de MnO_2 est comparable à celle de WO_3, mais les composés intermédiaires formés sont cristallisés, et l'on peut ainsi contrôler les produits formés à la thermobalance par un examen aux rayons X.

Quand la teneur en MnO_2 augmente, la température de début de décomposition de CrO_3 diminue pour atteindre 220 °C pour 50 % de MnO_2. Le premier composé formé est $Cr_2O_{5,23}$, son diagramme est identique à celui obtenu lors de la décomposition de CrO_3 pur. Une fois le palier de stabilité de $Cr_2O_{5,23}$ terminé, c'est-à-dire vers 390 °C, si la température continue de s'élever, la décomposition se poursuit. Lorsque le pourcentage de MnO_2 augmente,

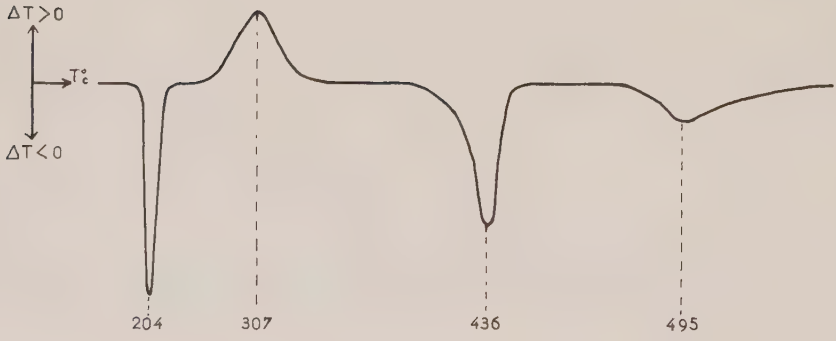
son influence se manifeste par la disparition du palier caractérisant la formation de $Cr_2O_{4,87}$ et il y a passage direct à l'oxyde CrO_2 à partir d'une teneur en MnO_2 de 20 %. Le diagramme de rayons X nous montre alors la présence de CrO_2 et MnO_2. Les paramètres calculés à partir de ces diagrammes sont identiques à ceux obtenus à partir de CrO_2 pur. L'étude thermomagnétique donne également un point de Curie à 119° C comme pour le produit pur.

MnO_2 favorise la formation de CrO_2 mais ne donne pas de solution solide avec CrO_2 à ces températures.

CrO_3 - MnO_2 50 % Mol



Analyse Thermopondérale



Analyse Thermique Différentielle.

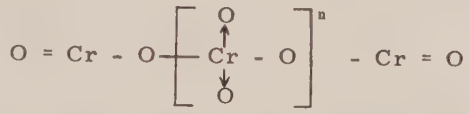
Figure 17 :

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Cette étude de CrO_3 nous a permis de préciser la composition et les propriétés des deux phases intermédiaires formées lors de l'évolution thermique de CrO_3. Nous avons pu montrer qu'elles ne renferment pas de chrome V mais sont à considérer comme des macromolécules, formées de motifs CrO_3, terminées par du chrome à l'état + 3.

Ce sont des polychromates de chrome III. La première phase est le bichromate de chrome III comme l'attestent les propriétés magnétiques. La seconde transformation conduit à un composé que l'analyse nous montre différent du chromate de chrome qui aurait pu se former par évolution du bichromate.

Ces deux composés ne peuvent être représentés que sous forme de macromolécules du type



La présence d'oxydes tels que MoO_3, WO_3 modifie les conditions thermiques d'évolution de CrO_3 en donnant fort probablement de courtes substitutions dans les phases $Cr_2O_{5,23}$ et $Cr_2O_{4,87}$. Ces mêmes oxydes influent également sur l'apparition intermédiaire de CrO_2 mais à aucun moment, nous n'avons pu mettre en évidence l'apparition de chrome V.

BIBLIOGRAPHIE

(1) PASCAL. - Traité de Chimie Minérale, Tome XIV 56.

(2) KLEMM. - Z. Angew Chem. 1951, 63, 397.

(3) MICHEL. et BENARD. - Compt. Rend. 1935, 200, 1316.

(4) SCHOLDER. - Z. Angew. Chem. 1954, 66, 461.

(5) PASCAL. - Traité de Chimie Minérale, Tome XIV 203-204.

(6) SHUKOFF. - C.R. 1908, 146, 1396.

(7) HONDA. et SONE. - Sci. Rep. Takoten 1914, 3, 223.

(8) SIMON. et SCHMIDT. - Z. anorg. Chem. 1926, 153, 191.

(9) RYSS. et SELYANSKAYA. - Acta Physiochem. USSR 1938, 8, 623.

(10) BHATNAGAR. - Cameron Harbard Kapun King Prakash J. Chem. Soc. 1939 - 1433.

(11) VASENIN. - J. Gen. Chem. USSR 1947, 17, 459.

(12) SCHWARTZ., FANKUCHEN. et WARD. - J. Ann. Chem. Soc. 1952, 74, 1676.

(13) GLEMSER., HAUSCHILD. et TRÜPEL. - Z. Anorg. Chem. 1954, 277, 113-208.

(14) KUBOTA., - J. Am. Ceram. Soc. 1961, 44, 239.

(15) HIROTA. et KUBOTA. - J. Phys. Soc. Japan 1960, 15, 1715.

(16) PASCAL. - Traité de Chimie Minérale, Tome XIV, page 204.

(17) SCHOLDER. et KLEMM. - Augeno. Chem. 1954, 16, 461-474.

(18) DOMINE. et BERGER. - Compt. Rend. 1949, 228, 1435.

(19) MICHEL. et BENARD. - Bull. Soc. Chim. 1935, 2, 1279-1943, 10, 126, 315.

(20) GUILLAUD., MICHEL., BENARD. et FALLOT. - Compt. Rendu 1944, 219, 58.

(21) SCHOLDER. et SCHWARTZ. - Z. Anorg. Chem. 1963, 326, 1, 11.

(22) BERNIER. - Thèse à paraître.

(23) GG. GORTER. et G.J. SMITH. - Relaxation paramagnétique - G. FOEX. Diamagnétisme et paramagnétisme Masson cd 1957.

(24) TILK. et KLEMM. - Z. Anorg. Allg. Chem. 1939, 240, 355, 368.

(25) W.R. ANGUS. - Proc. Roy. Soc. 1932, Ser. A, 136, 569.

(26) KITTEL. - Introduction à la physique des Solides Dunod Ed. 1958, 216.

(27) TILK. et KLEMM. - Zeit. Anorg. Allg. Chem. 1939, 240, 363.

(28) DURAND. - Thèse 1959 Lille Ann. Chim. (13) 4, 595, (1959).

(29) LAUBENGAYER. et MAC CUNE. - J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 2362.

(30) BYSTROM. et WILHELMI. - Acta Chem. Scan. 1950, 4, 1131-1141.

(31) WADIER., DUVAL. et LECOMTE. - C.R. 1963, 25, 257, 3766.

(32) MICHEL. et BENARD. - C.R. 1935, 200, 1316.

(33) CLOUD., SCHREIBER. et BALBCOCK. - J. Appl. Phy. 1962, 33 n° 3 1193-1194.

(34) PASCAL. - Traité Chimie Minérale, Tome XIV p. 268-269 p. 280.

(35) SWOBODA., ARTHUR., COX., INGRAHAM., OPPEGARD et SADLER. - J. Appl. Phys. 1961, 32, 2, 3735-3745.

(36) MAZIERE. - Travaux Pratiques Ecole de Chimie de Paris.

(37) MATSUNAGA. - Bull. Chem. Soc. Japan 1958, 31, 6, 745-747.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"REGLES D'APPARITION DE LA SUPRACONDUCTIBILITE"

Vu et approuvé :
Orsay, le 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
J. ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 54
1966